

Kupferkomplexe mit neuen asymmetrischen Thioharnstoffliganden

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- *Dr. rer. nat.* -

genehmigte Dissertation

von

Katharina Hollmann

aus Siebenstern

Paderborn 2015

Datum der Einreichung: 02.09.2015

Datum der mündlichen Prüfung: 08.10.2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: PD Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen wurden unter Anleitung von Prof Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von Mai 2012 bis Juli 2015 durchgeführt.

*Für meine Eltern,
meine Schwester Anika,
Alexander
und alle anderen, die mich
unterstützt haben*

*Was wir wissen ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen ein Ozean.*

Isaac Newton

Abstract

Die Synthese und Charakterisierung von Kupfer-Komplexen mit S/N-Donorliganden sind wichtige Aspekte in der heutigen biochemischen Forschung. Unser Ziel ist es Kupfer-Komplexe mit asymmetrischen Thioharnstoff-Derivaten zu synthetisieren. Aufgrund ihrer Koordinationschemie sind Thioharnstoffe vielfältig einsetzbar. Sie können sowohl über den Stickstoff als auch über den Schwefel Metallatome koordinieren. Ein Aspekt dieser Arbeit ist den Einfluss der Wasserstoff-Brückenbindungen auf die Komplexe und Liganden zu untersuchen. In unserer Arbeitsgruppe ist ein Ziel die Synthese von Komplexen, die die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften des Cu_A -Zentrums besitzen. Möglicherweise könnte die Chemie dieser Arbeit zu Komplexen führen, die einige Aspekte der aktiven Zentren aus Biomolekülen widerspiegeln.

Im ersten Teil der Doktorarbeit werden die Thioharnstoff-Derivate hinsichtlich ihrer Synthese und Charakterisierung untersucht. Außerdem werden theoretische Berechnungen (DFT) durchgeführt, um die Aussagekraft dieser Methode hinsichtlich der Übertragbarkeit der berechneten Strukturen auf reale Moleküle, in diesem Fall der Thioharnstoff-Derivate, zu prüfen.

Im zweiten Teil werden die Komplexe, die mit **L1** und **L10** als Liganden synthetisiert und charakterisiert werden konnten, dargestellt. Zu den Komplexen aus der Umsetzung von CuBr_2 mit **L1** gehören $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$ **K1**, $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ **K3** und $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ **K5**. Mit **L10** konnten die Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu(Py)}}\text{NH})\text{Br}]_n$ **K2** und $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu(Py)}}\text{NH})_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ **K4** hergestellt werden. Die Komplexe wurden weiteren spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen unterzogen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen tragen zum besseren Verständnis der Struktur, Funktion und physikalischen Eigenschaften von Kupfer-Komplexen mit Thioharnstoff-Derivaten als Liganden bei.

Abstract

Synthesis and characterization of copper complexes with mixed S- and N-donor ligand systems are important aspects in modern bioinorganic chemistry. Our aim is to synthesize copper complexes with thiourea ligands. In coordination chemistry, thiourea derivatives are useful ligands because of their versatile coordination behavior, as they are able to coordinate metal atoms via nitrogen or sulfur atoms, respectively. One aspect is to investigate the influence of hydrogen bridge bonds in complexes and ligands itself. In our research group, one goal is to synthesise model complexes which are able to mimic the structural and electrochemical properties of Cu_A. Maybe, the chemistry of this work could lead to synthesize copper complexes which could mimic some aspects of active sites in biomolecules.

In the first part of this thesis, the synthesis and characterization of the thiourea derivatives are investigated. Besides, calculations on DFT level were performed regarding the reliability of this method to predict the experimental conformation of the ligand. The second part consists of the synthesis and characterization of the complexes. In case of the reaction of CuBr₂ with the ligand **L1**, the Cu(I) complexes [Cu(S^{tu}NH)Br]_n **K1**, [Cu₂(S^{tu}NH)₄Br₂] **K3** and [Cu₆(S^{tu}N)₆] **K5** are obtained. The products of the reaction with **L10** are the Cu(I) complexes [Cu(S^{tu(Py)}NH)Br]_n **K2** and [Cu₂(S^{tu(Py)}NH)₂Br₂(MeCN)₂] **K4**. Further investigations based on spectroscopic and electrochemical analysis were carried out.

The studies presented here contribute to a better understanding of structure, function and physical properties of copper complexes with thiourea derivatives as ligands.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf meinem steinigen Weg durch das Studium begleitet haben und mir wieder auf die Beine geholfen haben, wenn ich am Zweifeln war. Ich möchte an dieser Stelle auch meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken, die mich dazu ermuntert hat, nicht aufzugeben, sondern mich allen Problemen zu stellen und diese zu bewältigen.

Auch meinem Lebensgefährten Alexander Oppermann möchte ich danken, der diesen steinigen Weg bis zur Promotion mit mir zusammengegangen ist.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerald Henkel, der mir die Promotion mit diesem interessanten Forschungsthema ermöglicht hat und mir mit wissenschaftlichen Diskussionen und intensiver Betreuung hilfsbereit zur Seite stand.

Ich danke PD. Dr. H. Egold für die gute Betreuung, die Unterstützung, die Anregung zu neuen Versuchen, seine Geduld und seine Ideen bei der Diskussion der Ergebnisse. Ich danke ihm auch für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke allen Mitarbeitern und wissenschaftlichen Angestellten im AK Henkel für die gute Zusammenarbeit, das gute Arbeitsklima und die Unterstützung, die ich durch sie erfahren habe. Den von mir betreuten Bacheloranden Maïke Amen und Sun Li danke ich vielmals für ihre tatkräftige Mitarbeit.

Karin Stolte danke ich für die Durchführung von zahlreichen NMR-Messungen. Für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen danke ich Dr. Heinz Weber und Mariola Zukowski. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Maria Busse. Mein Dank für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen gilt Dr. Ulrich Flörke. Für die Durchführung der CV-Messungen danke ich Dr. Adam Neuba. Alexander Oppermann danke ich für die zahlreichen DFT-Berechnungen und seine Geduld.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der FOR 1405.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1: Einleitung	1
1.1 Bioanorganische Chemie	2
1.2 Kupfer in biologischen Systemen	3
1.3 Kupfer in Metalloproteinen	7
1.3.1 Biologisch essentielle Metalle	7
1.3.2 Überblick über kupferhaltige Metalloproteine	8
1.3.3 Klassische Kupferproteine - Typ 1	10
1.3.4 Klassische Kupferproteine - Typ 2	12
1.3.5 Klassische Kupferproteine - Typ 3	17
1.4 Nicht-klassische Kupferproteine	22
1.4.1 Das Cu _A -Zentrum der Cytochrom- <i>c</i> -Oxidase	22
1.4.2 Modellkomplexe von Cu _A – Stand der Forschung	26
1.5 Thioharnstoffe	30
1.5.1 Allgemeines	30
1.5.2 Synthesewege	31
1.5.3 Thioharnstoff in der Organokatalyse	32
Kapitel 2: Zielsetzung und Gliederung	35
Kapitel 3: Thioharnstoffe als Liganden	37
3.1 Synthetische Aspekte und Motivation	38
3.1.1 Allgemeine Synthese	38
3.1.2 Synthetische Aspekte bei der Darstellung von L1, L4 und L8	39
3.1.3 Synthetische Aspekte bei der Darstellung von L2 und L7	40
3.1.4 Synthetische Aspekte bei der Darstellung von L3 und L6	41
3.1.5 Synthetische Aspekte bei der Darstellung von L5 und L9	42
3.1.6 Fazit	42
3.2 Konformere der Liganden	43
3.2.1 Kurze Einführung	43
3.2.2 Visualisierung der durch DFT ermittelten energetisch stabilsten Konformere der Thioharnstoffe	43
3.2.3 Vergleich mit den experimentell bestimmten Konformeren	56
3.2.4 Analyse der nicht strukturell charakterisierbaren Liganden	71
3.3 Molekülstrukturen ausgewählter Liganden	72
3.3.1 Übersicht über ausgewählte Bindungsmotive durch Wasserstoffbrücken	72
3.3.2 Die Molekülstruktur von (2-(<i>tert</i> -Butylthio)phenyl)-3-phenylthioharnstoff	73

3.3.3	Die Molekülstruktur von Phenyl-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)ethyl)thioharnstoff L3	75
3.3.4	Die Molekülstruktur von (2-(<i>tert</i> -Butylthio)phenyl)-3-(3-(methylthio)propyl)thioharnstoff L4.....	78
3.3.5	Die Molekülstruktur von (3-(Methylthio)propyl)-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)-ethyl)thioharnstoff L6	81
3.3.6	Vergleich mit literaturbekannten Molekülstrukturen	83
Kapitel 4: Kupfer-Komplexe mit Thioharnstoffen als Liganden.....		87
4.1	Synthetische Aspekte	88
4.2	Koordinationspolymere	88
4.1.1	Molekülstruktur von Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$ K1	88
4.1.2	Molekülstruktur von Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}(\text{Py})}\text{NH})\text{Br}]_n$ K2	92
4.1.3	Vergleich mit bekannter Kristallstruktur	97
4.3	Zweikernige Cu(I)-Komplexe.....	98
4.3.1	Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ K3.....	98
4.3.2	Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}(\text{Py})}\text{NH})_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ K4	102
4.3.3	Vergleich der Komplexe K3 und K4 mit bekannten Molekülstrukturen.....	107
4.4	Untersuchung der Struktur der Komplexe in Lösung	110
4.5	6-kerniger Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ K5	112
4.5.1	Synthetische Aspekte	112
4.5.2	Molekülstruktur von $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ K5.....	113
4.5.3	Vergleich mit bekannten Molekülstrukturen.....	117
Kapitel 5: Zusammenfassung und Ausblick		120
5.1	Zusammenfassung und Ausblick	121
Kapitel 6: Experimenteller Teil.....		128
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Apparaturen.....	129
6.2	Chemikalien.....	129
6.3	Analytik und spektroskopische Methoden	129
6.4	Synthese und Charakterisierung der Thioharnstoff-Liganden	131
6.4.1	Synthese der primären Amine	131
6.4.2	Synthese von 2-(<i>tert</i> -Butylthio)anilin (A1).....	131
6.4.3	Synthese von 2-((2-Aminoethyl)thio)-N,N-dimethylethanamin (A2)	132
6.4.4	Synthese von 2-(2-Pyridinylmethylthio)anilin (A3)	133
6.4.5	Synthese von 2-(2-Pyridinylmethylthio)ethanamin (A4)	134
6.4.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Thioharnstoffe	135
6.4.7	Synthese und Charakterisierung von L1	135
6.4.8	Synthese und Charakterisierung von L2	137

6.4.9 Synthese und Charakterisierung von L3	138
6.4.10 Synthese und Charakterisierung von L4	139
6.4.11 Synthese und Charakterisierung von L5	140
6.4.12 Synthese und Charakterisierung von L6	141
6.4.13 Synthese und Charakterisierung von L7	142
6.4.14 Synthese und Charakterisierung von L8	143
6.4.13 Synthese und Charakterisierung von L9	144
6.4.14 Synthese und Charakterisierung von L10	146
6.5 Synthese und Charakterisierung der Komplexe	147
6.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$ (K1).....	147
6.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}(\text{Py})\text{NH})\text{Br}]_n$ (K2).....	148
6.5.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ (K3).....	149
6.5.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}(\text{Py})\text{NH})_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ (K4).....	150
6.5.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ (K5).....	151
Kapitel 7: Abbildungsverzeichnis	154
Kapitel 8: Tabellenverzeichnis	158
Kapitel 9: Literaturverzeichnis	160
Kapitel 10: Anhang	172

Abkürzungsverzeichnis

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
AGAO	Arthrobacter globiformis
ALS	amyotrophische Leberasklerose
ATP7A	Schwesterprotein von ATP7B
ATP7B	kupfertransportierende P-Typ ATPase
ATR	attenuated total reflection
BF ₄	Tetrafluoroborat
BSSE	Basis Set Superposition Error
CAO	kupferhaltige Amin-Oxidase
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CcO	Cytochrom-c Oxidase
CDCl ₃	deutertes Chloroform
C _q	quartäre Kohlenstoffe
CuX ₂	Kupfer(II)halogenid
Cys	Cystein
DβM	Dopamin-β-Monooxygenase
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
E ₀	Redoxpotential
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI	Elektroionisation
ET	Elektronentransfer
Et ₂ O	Diethylether
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
Glu	Glutamin
Gua	Guanidin

H ₂ O	Wasser
Häm	Hämocyanin
His	Histidin
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
m	Multiplett (NMR)
m	mittlere Intensität (IR)
M ⁺	protoniertes Molekül
MCD	Magnetocirculardichroismus
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Met	Methionin
MS	Massenspektrometrie
MT	Metallothionein
NaOH	Natriumhydroxid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
NMR	N uclear M agnetic R esonance
<i>o</i>	ortho
PDB	Protein Data Bank
PF ₆	Hexafluorophosphat
PhNCS	Phenylisothiocyanat
ppm	parts per million
RAMO	redoxaktive Molekülorbitale
RT	Raumtemperatur
s	starke Intensität (IR)
s	Singulett (NMR)
SOD	Superoxid-Dismutase
t	Triplett (NMR)

<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Time of flight
TPQ	2,4,5-Tri-hydroxy-phenylalanin
tu	thiourea
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
vs	sehr starke Intensität (IR)
vw	sehr wenig Intensität (IR)
w	wenig Intensität (IR)
XAS	X-ray absorption spectroscopy
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
ν (IR)	Wellenzahl

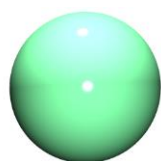
Ligandenverzeichnis

- L1** (2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-phenylthioharnstoff
L2 (2-((2-(Dimethylamino)ethyl)thio)ethyl)-3-phenylthioharnstoff
L3 Phenyl-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)ethyl)thioharnstoff
L4 (2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-(3-(methylthio)propyl)thioharnstoff
L5 Phenyl-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)phenyl)thioharnstoff
L6 (3-(Methylthio)propyl)-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)ethyl)thioharnstoff
L7 (2-((2-(Dimethylamino)ethyl)thio)ethyl)-3-(3-(methylthio)propyl)thioharnstoff
L8 1,1'-(1,4-Phenylene)bis(3-(2-(*tert*-butylthio)phenyl)thioharnstoff)
L9 (3-(Methylthio)propyl)-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)phenyl)thioharnstoff

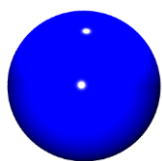
Komplexverzeichnis

- K1** $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$
K2 $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}(\text{Py})\text{NH})\text{Br}]_n$
K3 $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$
K4 $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}(\text{Py})\text{NH})_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$
K5 $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$

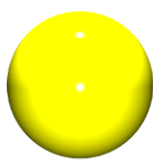
Legende für die Atome:



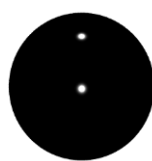
Kupfer



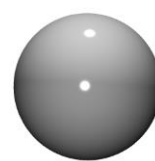
Stickstoff



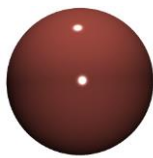
Schwefel



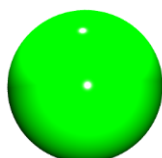
Kohlenstoff



Wasserstoff



Brom



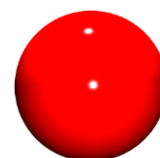
Chlor



Iod



Phosphor



Sauerstoff

Kapitel 1: Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Die Bioanorganische Chemie ist ein vergleichsweise junges Forschungsgebiet der anorganischen Chemie, das in den 1960er Jahren begründet wurde. Der Fokus der Arbeiten dieses Forschungssektors liegt auf den metallvermittelten Funktionen in Lebensprozessen. Eine rasante Entwicklung der bioanorganischen Chemie ist seit den achtziger Jahren auf das bereits seit 1925 als biologisch essentiell erkannte Element Kupfer zurückzuführen. Damals wurde erstmals in vollem Umfang seine biologische Bedeutung und Vielseitigkeit erkannt, was wiederum auf die Einflüsse der Spurenanalytik,^[1,2] Proteinkristallographie,^[3,4] Spektroskopie^[5–8] und Molekularbiologie^[9,10] zurückzuführen ist.

Die Bioanorganische Chemie beschäftigt sich mit der biologisch relevanten Rolle von anorganischen Stoffen, wie z.B. Metallionen. Bereits im 17. Jahrhundert hat man erkannt, dass das biologische Grundgerüst nicht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut ist, sondern dass auch andere Hauptgruppenelemente wie Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Schwefel, Phosphor und Chlor zu insgesamt 0.9 % ebenfalls Bestandteile in Organismen sind.^[11] Die Metallionen, die meist an Proteine gebunden sind, sind meistens Übergangsmetalle und machen etwa 30% aller Enzyme in Organismen aus. Metallionen sind essentielle Bestandteile aller Organismen und leisten einen entscheidenden Beitrag an lebenswichtigen Stoffwechselvorgängen. Um diese hochwirksamen Biokatalysatoren, die auf vielseitige Art und Weise Reaktionen und Stoffwechselvorgänge steuern und katalysieren können, zu entwickeln, benötigte die Natur Millionen von Jahren. Die Funktionen der Metallionen sind sehr unterschiedlich.^[12] Kupfer zeichnet sich dadurch aus, dass es die Eigenschaft besitzt, dass seine Redoxpotentiale der Übergänge Cu(II)/Cu(I) und Cu(I)/Cu(0) im Vergleich zu denen anderer biologisch relevanter Redoxpaare nahe beieinander liegen.^[13,14] Zahlreiche Kupfer-Schwefel-Proteine sind neben Ferredoxinen für Elektronenübertragungsprozesse verantwortlich. Das Redoxpaar Fe(III)/Fe(II) hat eine biologisch gesehene oftmals analoge Funktion wie das Redoxpaar (Cu(II)/Cu(I)) , jedoch haben diese Potentiale meist positivere Werte.^[15,16] Eine weitere Funktion, die dem Eisen zugeschrieben werden kann, besteht im Transport von elementarem Sauerstoff im Hämoglobin, den es ebenso wie in Hämocyanin (Cu) oder Hämerythrin (Fe) ausführt.^[16–18] Da bei solchen Reaktionen auch toxisch wirkende Spezies entstehen, hat der Organismus Enzyme, die diese toxischen Substanzen abbauen können. Zu diesen Enzymen gehört auch die Cu, Zn-Superoxid-Dismutase und andere mangan- und kupferhaltige SOD's und Katalasen, die die zellschädigenden und toxischen Stoffwechselprodukte der Atmungskette abfangen.^[15,18] Die

Funktionen der Metalloproteine sind jedoch nicht nur auf Transportreaktionen beschränkt. Sie übernehmen auch strukturelle Aufgaben wie z.B. in der genetischen Transkription (Zink). Der Nutzen dieser Metalloproteine ist nicht nur auf das biologische System begrenzt. Sie werden sowohl in der Medizin als auch in der Technischen Chemie eingesetzt. Die Eigenschaft eine Reihe energetisch aufwendiger chemischer Reaktionen streng spezifisch und energieeffizient zu katalysieren, führte dazu, dass sie als Vorbilder zur Synthese einer neuen Klasse von hochwirksamen Katalysatoren angesehen werden.^[10] Die Untersuchung und Charakterisierung der hierfür hergestellten Modellkomplexe liefern wesentliche strukturelle, spektroskopische und magnetochemische Daten, die für ein besseres Verständnis der Wirkmechanismen der Metalloproteine unerlässlich sind.^[15]

Mit Entschlüsselung dieser Mechanismen erfährt die biomimetische anorganische Chemie einen großen Aufschwung. Durch diesen noch relativ jungen Forschungssektor sind noch interessante Ergebnisse zu erwarten, die eine gewaltige Bedeutung im Bereich der Medizin, Umwelt und auch auf dem industriellen Sektor haben werden.^[10]

1.2 Kupfer in biologischen Systemen

Kupfer, Gold und Silber gehörten zu den ersten Metallen, die die Menschheit nutzte. Das Kupfer als leicht zu verarbeitendes Metall, wurde bereits vor 10.000 Jahren von den Menschen genutzt. In der sogenannten Bronzezeit, die etwa von 2200 bis 800 v. Chr. angesiedelt war, wurden die meisten Metallgegenstände aus Bronze, einer Legierung aus Zinn und Kupfer, hergestellt.^[19]

Kupfer gehört mit einem Gewichtsanteil von nur 0.005% zu den seltenen Metallen der Erdkruste. Das Element Kupfer ist das leichteste Homologe innerhalb der 11. Gruppe, zu der auch Silber und Gold gehören. Diese Gruppe wird auch oft als Gruppe der Münzmetalle bezeichnet. Kupfer ist ein wichtiger Bestandteil in der metallverarbeitenden Industrie, weil eine überragende thermische und elektrische Leitfähigkeit zu seinen Eigenschaften gehören. Die schweren Homologen des Kupfers, Silber und Gold, bevorzugen Liganden mit weichen Donorzentren und haben in Komplexen hauptsächlich gradzahlige d-Elektronenkonfigurationen und sehr niedrige Koordinationszahlen. Sie sind meist durch hohe unphysiologische Redoxpotentiale gekennzeichnet und ihre Bioverfügbarkeit ist aufgrund geringer Häufigkeit im Erdmantel und Meerwasser stark limitiert.^[12,13,20,20,21]

Die Komplexchemie des Kupfers ist geprägt von der mittelgroßen Stabilität der Cu(I)-d¹⁰-Konfiguration und ihrer fehlenden Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie. Dadurch ist das Element ziemlich flexibel im Hinblick auf seine Koordinationszahl und –geometrie und wird durch weiche Liganden wie R₂P-, R-S- und R-S-R' stabilisiert. Es kann die Koordinationszahlen zwei (lineare Struktur), drei (trigonal-planare Struktur) und vier (tetraedisch) einnehmen.^[22] Das Optimum liegt jedoch zwischen drei und vier. Dreifachkoordinationen werden bei Cu(I)-Verbindungen meist durch einen weiteren schwach axial gebundenen Liganden ergänzt. Cu(I)- und Cu(II)- Verbindungen unterscheiden sich relativ stark in ihren Eigenschaften. So hat Cu(II) mit seiner d⁹-Konfiguration eine höhere Hydratationsenergie und ist in wässrigen Lösungen deswegen stabiler. Harte N- und O-Donorsysteme werden von Cu(II) bevorzugt und bilden entweder verzerrt oktaedrische Komplexe, aufgrund des Jahn-Teller-Effekts, oder quadratisch-planar koordinierte Systeme.^[12]

Sowohl chemisch und spektroskopisch reizvoll,^[5–8,23] als auch biologisch relevant^[24] ist die Kombination von Cu(II) und potentiell reduzierenden Thiolat-Liganden. Durch geeignete Wahl der beteiligten Komponenten der Koordinationssphäre kann die übliche Elektronentransfer(ET)-Reaktion zu Cu(I)-Verbindungen und die Bildung von Diorgano-disulfiden vermieden werden und es treten dabei markante intensive Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Absorptionen im sichtbaren Bereich auf (wie z.B. bei blauen Kupferproteinen, siehe Kap.1.3.3)^[5–8,13]

Obwohl die Essenzialität von Kupfer bereits seit 1925 bekannt ist, wurde die wahre biochemische Aktivität und Bedeutung erst ab den 1970er Jahren deutlich.^[13] Die toxische Menge eines Metalls im biologischen System kann bezogen auf den jeweiligen Organismus sehr unterschiedlich sein. So gibt es Bakterien, die aufgrund der antiseptischen Wirkung von Kupfer auch geringste Mengen dieses Metalls nicht vertragen, als auch solche, wie z.B. ein Bakterium der *Thiobacillus*-Arten, die mit sogar bis zu 50 g/L problemlos umgehen können. Diese Bakterien-Art wird sogar industriell für das „*Bioleaching*“ genutzt, da sie schwerlösliche Kupferverbindungen umweltschonend in Lösung bringen kann.^[18]

Beim Menschen ist Kupfer nach Eisen und Zink mit 80-120 mg (bei 70 kg Körpergewicht) das dritthäufigste Metall im menschlichen Körper^[18] und das zweithäufigste redoxaktive Übergangsmetall.^[15,25] Die tägliche Kupferzufuhr beim Menschen liegt zwischen 1-2 mg.^[26] Das Kupfer wird nach Resorption im Magen- und Darmbereich durch Serumalbumin gebunden. Es besitzt zwei Histidin-Reste, die zweiwertige Metallionen binden können.^[27] Über

homöostatisch puffernde Metallothionein(MT)-Proteine^[28] gelangen die Kupfer-Ionen zum Caeruloplasmin. Dieses große Plasma-Protein^[3] besteht aus sechs Kupfer-Zentren und kann ebenfalls als eine den Übergang $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ katalysierende Ferroxidase fungieren.

Ein Mangel und auch ein Überschuss an Kupfer führen zu Krankheiten, die zum Tod führen können. Besonders gefährdet sind Kleinkinder, die durch Akkumulation von Kupferspuren aus Kochgeschirr oder durch Trinkwasser aus Kupferrohren ($\text{pH} < 6$) an einer Leberzirrhose erkranken können.^[25] Eine zu geringe therapeutische Breite führt bei Anwesenheit anderer konkurrierender Metallionen, wie Eisen oder Zink, oder antagonistischer Elemente, wie Schwefel und Selen, zu Kupfermangelsymptomen. Zu den bei chronischem Kupfermangel bekannten Symptomen gehören Gefäßschwäche und Herzvergrößerung. Dies wird auf die verminderte Synthese von Catecholamin-Neurotransmittern zurückgeführt.^[29]

Es gibt jedoch auch Kupferkrankheiten, die auf genetischen Defekten beruhen, wie z.B. *Morbus Wilson* und das *Menke Syndrom*. Die Erbkrankheiten kommen mit einer Häufigkeit von 1:10.000 Geburten vor.^[25]

Morbus Wilson ist eine autosomal rezessiv vererbte Krankheit. Sie führt zu einer pathologischen Kupferanreicherung in der Leber und dem Gehirn und verläuft unbehandelt letal.^[25,30] Die Leber spielt eine wichtige Rolle in der Kupferaufnahme, -verteilung und dem -abbau im menschlichen Metabolismus. Der zentrale Regulator dieses Leber-Kupfer-metabolismus ist ATP7B, eine Kupfer transportierende P-Typ ATPase, die auch als *Wilson Krankheit Protein* bezeichnet wird.^[31] Eine Mutation des ATP7B Gens führt zu dieser Krankheit. Charakteristisch für diese Krankheit sind die Hepatotoxizität (Lebertoxizität) und die neuronale Degeneration. Der Namensgeber *Kinner Wilson* war der Erste, der diese Krankheit 1912 charakterisierte.^[32] Er kannte jedoch weder den Grund noch den Auslöser. Im Jahr 1948 wurde die Beziehung zwischen *Morbus Wilson* und dem gefährlichen Kupferüberschuss identifiziert. Die genetische bedingte Vererbung der Krankheit entdeckte *Bearn* 1953.^[33] Doch erst 40 Jahre später (1993) konnte das verantwortliche Gen der ATP7B identifiziert und reproduziert werden.^[34] Da die Krankheit auf einem genetischen Defekt beruht, kann sie nicht geheilt werden, die Folgen jedoch behandelt werden. Die gängigste Therapie besteht in der Verabreichung kupferspezifischer Chelatbildner wie *D*-Penicillamin (Abb. 1), Triethylentetramin (Abb. 1) oder ihrer Derivate.^[25]

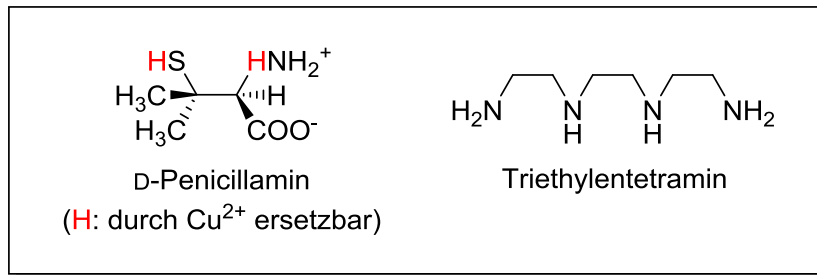


Abb. 1: Kupferspezifische Chelatbildner^[13]

Eine weitere Behandlungsmöglichkeit ist die Verabreichung von Zinkverbindungen, die die vermehrte Bildung des Schwermetall-Proteins Metallothionein stimulieren und so einer Kupferanreicherung entgegenwirken können.

Neben dieser gibt es auch noch die genetisch bedingte Kupferkrankheit bekannt als *Menke Syndrom*, auch Kraushaar-Syndrom genannt. Dieser Name entstand durch das nach außen sichtbare Symptom von spindelförmigem krausem Haar. Die Krankheit wird über die X-Chromosomen vererbt.^[10] Die Folge ist ein lebensgefährlicher Kupferunterschuss. Ursache dafür ist die Mutation des Kupfer transportierenden Enzyms ATP7A, einem Schwester-Protein von ATP7B, welches hauptsächlich im Darm, aber auch in den meisten anderen Gewebearten abgesehen von der Leber zu finden ist.^[32] Charakteristisch dafür sind Erkrankungen des Bindegewebes, ebenso wie Neurodegeneration und ein früher Tod.^[35] Das *Menke-Syndrom* ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, was Kupfermangel im menschlichen Körper für Folgen haben kann. Da Kupfer ein Cofaktor für metabolisch wirksame Enzyme wie z.B. der Cytochrom-c-Oxidase (mitochondriale Oxidation siehe Kap. 1.4.1), der Cu,Zn-Dismutase (antioxidative Abwehr) oder der Lysyl-Oxidase (Kollagenverbindung) ist, führt ein Mangel an Kupfer zu einer verminderten Produktion dieser Enzyme.^[36] Die Therapie besteht in einer kontinuierlichen Supplementierung von Kupfer-Histidin.^[37]

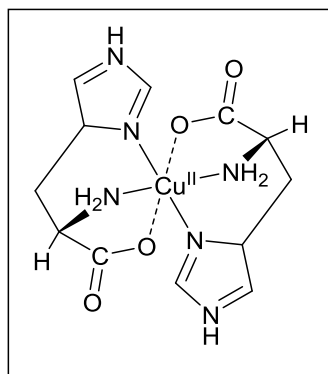


Abb. 2: Vermutete Struktur von „Kupfer-Histidin“^[13]

Eine der wohl bekanntesten Kupferkrankheiten ist die amyotrophische Lateralsklerose (ALS), an der der bekannte Physiker *Stephen Hawking* leidet. Im amerikanischen ist diese Krankheit auch als „*Lou Gehring's disease*“ bekannt, nach dem ersten Baseman der New York Yankees, der 1941 im Alter von 33 Jahren an dieser Krankheit starb.^[38] Es handelt sich hierbei um eine fortschreitende irreversibel neurodegenerative Krankheit des motorischen Systems. Die erbliche Form von ALS beruht auf genetischen Defekten, die eine Veränderung der Aminosäuresequenz des Antioxidationsenzym Cu,Zn-Dismutase (SOD) auslösen. Diese Tatsache konnten Forscher 1993 nachweisen.^[39]

1.3 Kupfer in Metalloproteinen

1.3.1 Biologisch essentielle Metalle

Neben Kupfer gibt es noch mehr biologisch essentielle Metallionen wie Calcium, Magnesium, Zink, Cobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Natrium und Kalium. Obwohl sie essentiell sind, können sie ebenfalls auch toxisch wirken.^[40] Der sehr schmale Grat zwischen essentieller und toxischer Wirkung wird besonders bei Kupfer und Eisen deutlich.^[18] In der folgenden Tabelle sind einige essentielle Funktionen und toxische Wirkungen ausgewählter Metalle beispielhaft dargestellt. Diese Metalle und vor allem Kupfer und Eisen können in Proteinen vielfältige Funktionen in biologischen Systemen übernehmen. Im Laufe der Evolution entwickelten sich solche Metalloproteine zu hochwirksamen Biokatalysatoren. Sie sorgen z.B. dafür, kleine reaktionsträge Substrate (H_2O , O_2 , CO_2 o. CH_4) zu aktivieren und ein groß gefächertes Spektrum wichtiger metabolischer Transformationen zu katalysieren.^[41]

Tab. 1: Essentielle Funktionen und toxische Wirkung ausgewählter Metalle^[40,42]

Metall	Essentielle Funktion	Toxische Wirkung
Natrium	Membrantransport, osmotisches Gleichgewicht	---
Kalium	Membrantransport, osmotisches Gleichgewicht	---
Magnesium	Phosphathaushalt, Struktur von Makromolekülen, DNA-Replikation	---
Calcium	Signalübertragung, strukturelle Funktionen (z.B. Knochen)	---

Chrom	Glukosetoleranz	Cr(VI)-Verbindungen sind kanzerogen (Kat.2)
Eisen	Sauerstofftransport und –metabolismus, Bestandteil von Oxygenasen und Deoxygenasen	Katalyse der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (besonders bei Eisen-Speicherdefekten)
Cobalt	Bestandteil von Vitamin B ₁₂	Kanzerogen (Kat.2)
Nickel	Blutbildung, Glucosestoffwechsel	Kanzerogen (Kat.1)
Kupfer	Elektronentransport, Bestandteil von Oxidasen	Katalyse der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (besonders bei Störung des Kupferhaushalts)
Zink	Katalytische u./o. strukturelle Funktion in hunderten Enzymen und Proteinen	---

1.3.2 Überblick über kupferhaltige Metalloproteine

Das Kupfer ist ein „Newcomer“ unter den biologisch wirksamen Elementen.^[43] Vor der photosynthetischen Erzeugung einer oxidierenden Atmosphäre war es nur in geringen Mengen biologisch verfügbar, da das Cu(I) nur schwer zu Cu(II) oxidierbar ist und die Cu(I)-Verbindungen in Form von Mineralien, wie z.B. Halogeniden, schwerlöslich sind (bei pH 7).^[44] Die Evolution der Biosphäre führte dazu, dass der Konkurrent Eisen durch die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) weniger bioverfügbar wurde. Die veränderten Bedingungen sorgten für einen Bedarf an redoxaktiven und katalytischen Metallen mit Potentialen zwischen 0.0 und 0.8 V, womit Cu(II)/Cu(I) zum perfekten Kandidaten wurde.^[45] Die entstandenen kupferhaltigen Metalloproteine werden im Hinblick auf ihre Funktionen in zwei Hauptgruppen eingeteilt. Entweder führen sie Elektronen-Übertragungsreaktionen durch oder sie wechselwirken mit Sauerstoff oder dessen Metaboliten. Die Klassifizierung der Kupferproteine erfolgt aufgrund ihrer strukturellen und analytischen Merkmale wie z.B. Absorption im UV-Vis-Bereich, EPR und Magnetismus. Diese Kupfer-Zentren werden in drei klassische Typen eingeteilt. Mit der Zeit und wachsenden analytischen Daten wurden ebenfalls Kupferproteine gefunden, die nicht in dieses konventionelle Schema passten. Zu diesen Proteinen gehören z.B. solche vom Typ des Cu_A-Zentrums, die zur Gruppe der nicht-klassischen Kupferproteine gehören. In Tab. 2 sind einige der bekanntesten und wichtigsten Kupferproteine dargestellt.

Tab. 2: Ausgewählte Kupferproteine (Reaktivität, Funktion, Vorkommen) [15,18,46,46–48,49,50–52]

Kupferproteine	Reaktivität	Biologische Funktion und Vorkommen
Typ 1		
Plastocyanin	---	Elektronenübertragung in Pflanzen
Azurin	---	Elektronenübertragung in Bakterien
Typ 2		
Amin-Oxidase	Oxidase	Abbau von Aminen (bei Bakterien, Hefen, Pflanzen, Säugetieren)
Dopamin- β -Monooxygenase	Dioxygenase	Oxidation von Dopamin in den Nieren
Quercetin-Dioxygenase	Dioxygenase	Spaltung von Quercetin in Pilzen
Galaktose-Oxidase	Oxidase	Alkohol-Oxidation in Pilzen
Cu,Zn-Superoxid-Dismutase	Dismutase	Disproportionierung von $O_2^{\cdot -}$ (Erythrozyten)
Typ 3		
Hämocyanin	---	Sauerstofftransport (Mollusken, Arthropoden)
Tyrosinase	Oxygenase/ Oxidase	<i>o</i> -Hydroxylierung von Phenolen und Weiteroxidation/ zu <i>o</i> -Chinonen in Haut und Fruchtfleisch
Catechol-Oxidase	Oxidase	Oxidation von Catecholen zu <i>o</i> -Chinonen (Pflanzen)
Nicht-klassische		
Kupfer-Transport-ATPase, CUP2-Protein	Thionein	Regulation, Speicherung und Transport von Kupfer
Cytochrom-c-Oxidase	---	Elektronenübertragung in der Atmungskette (Cu_A)
N_2O -Reduktase	Reduktase (Cu_A)	Reduktion von N_2O zu N_2 im Stickstoffkreislauf
Laccase	Oxidase (Typ (2+3))	Oxidation von Polyphenolen und -aminen (Pflanzen)
Ascorbat-Oxidase	Oxidase (Typ (2+3))	Oxidation von Ascorbat zu Dehydroascorbat (Pflanzen)

1.3.3 Klassische Kupferproteine - Typ 1

Die Typ 1-Kupferproteine werden aufgrund ihrer charakteristischen und intensiven Farbe auch als „Blaue“ Kupferproteine bezeichnet. Sie vermitteln einen weitreichenden, schnellen und zielgerichteten Elektronentransfer in einer Vielzahl biologischer Systeme.^[53] Die Proteine sind sehr klein und bestehen nur aus einem einzelnen Kupfer-Ion als Zentrum. Sie kommen in fast allen höheren Pflanzen, Algen und auch in Cyanobakterien vor.^[54] Die bekanntesten Vertreter sind das Plastocyanin (Pflanzen) und das Azurin (Bakterien), aber auch das Stellacyanin oder das Amicyanin. Das Plastocyanin z.B. fungiert als Elektronentransferzentrum zwischen Photosystem I und II. Für den Ladungstransfer zwischen einzelnen membrangebundenen Redoxpartnern oder im periplasmatischen Raum in einigen gramnegativen Bakterien ist das Azurin verantwortlich.^[55] Das Kupfer zeigt in diesen Proteinen ein ungewöhnliches Koordinationsverhalten. Ein Cu(I)- d^{10} -Ion mit abgeschlossener Elektronenschale bevorzugt normalerweise eine tetraedrische Vierfachkoordination oder aber eine trigonale Dreifach-Koordination. Cu(II) hingegen koordiniert bevorzugt quadratisch-planar. Bei diesen Proteinen kann die Koordinationssphäre keiner dieser Grenzformen eindeutig zugeordnet werden. Es liegt eine Zwischenform der Strukturen der oxidierten und reduzierten Spezies vor. Aufgrund der Abweichung von der eigentlich energetisch günstigeren Struktur wird auf einen vom Polypeptid ausgehenden Zwang geschlossen. Dadurch soll die Ausgangsenergie erhöht sein, was wiederum das Erreichen des Übergangszustandes von Cu^{II}/Cu^I erleichtert. Dieses Konzept^[24] (auch „rack“-Mechanismus genannt) und das Konzept des entatischen Zustandes^[56] von aktiven Proteinen beruhen auf den Erkenntnissen, die aus den Zentren von „Blauen“ Kupferproteinen gewonnen werden konnten. Die Koordinationsgeometrie kommt in erster Näherung der typischen Anordnung von Cu(I)-Zentren mit einer trigonal-planaren Struktur nahe. Das Ligandenfeld beinhaltet eine sehr kurze Cu-S(Cys)-Bindung und zwei Cu-N(His)-Bindungen.^[57,58] In dem Protein befinden sich zwei axiale Positionen. Die *syn*-Position, bezogen auf die C β -S(Cys)-Bindung, kann durch Methionin (z.B. Plastocyanin^[58] und Azurin^[59]), Glutamin (z.B. Stellacyanin^[47]) besetzt werden oder auch unbesetzt bleiben, wie z.B. bei Pilz-Laccasen.^[60] Die *anti*-Position kann, wenn es vom Proteinrückgrat unterstützt wird, mit einer Carbonyl-Gruppe besetzt werden. Diese wird jedoch nicht kovalent gebunden, unterstützt aber die Elektrostatik.^[61] Im Plastocyanin bleibt diese Position unbesetzt.

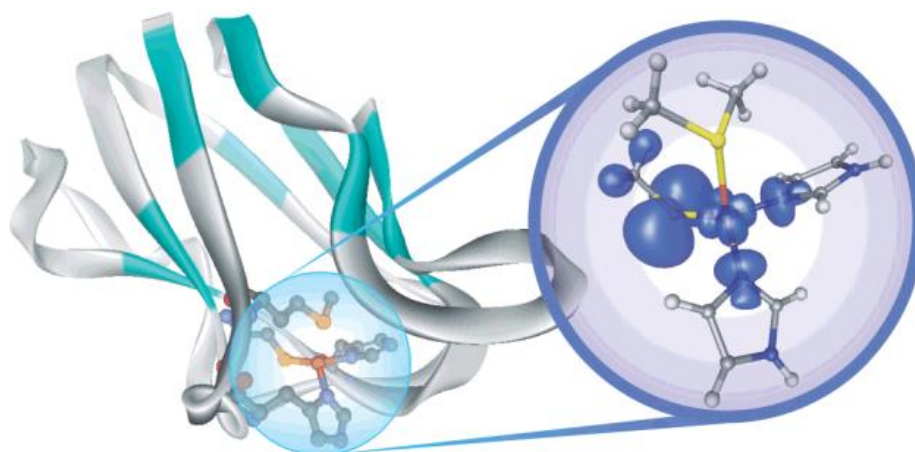


Abb. 3: Kristallstruktur von Plastocyanin (PDB-Datenbank Nr. 1PCY)^[58] aus der Pappel mit Vergrößerung der Struktur des aktiven Zentrums^[62]

Die stark verzerrte tetraedrische Umgebung des Kupfers kann bis zu 22° von einer idealen Tetraedergeometrie mit einem Winkel von 109.5° abweichen. Das Kupferzentrum liegt auch nicht in der $N(\text{His})_2\text{S}$ -Ebene, sondern geringfügig außerhalb (Azurin 0.1 \AA ; Plastocyanin 0.4 \AA). Mit der axialen Bindung des Methionins komplettiert das Plastocyanin die (3+1)-Koordination. Im Azurin wird zusätzlich ein Carbonyl-Sauerstoff eines Histidin-Restes schwach gebunden, wodurch eine (3+1+1)-Koordination entsteht. Im Ceruplasmin beispielsweise findet man jedoch auch eine rein trigonal-planare Koordination des Cu^{II} -Zentrums ohne die schwach gebundenen axialen Reste.^[63] Die „Blauen“ Kupferproteine wurden aufgrund ihrer einzigartigen spektralen Eigenschaften eingehend untersucht.^[62,64] Bei den klassischen Proteinen dieses Typs beinhaltet dies einen intensiven $\text{S}(\text{Cys}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang (LMCT), der bei etwa 600 nm liegt.^[65] Dieser Übergang erklärt die charakteristische blaue Farbe der oxidierten Proteine. Die $\text{Cu-S}(\text{Cys})$ -Bindung ist mit 2.13 \AA relativ kurz und besitzt einen starken kovalenten Charakter. Dadurch ist im EPR-Spektrum zwischen dem ungepaarten Elektron ($\text{Cu}(\text{II})$) mit den magnetisch nicht sehr verschiedenen Kupferisotopen (^{63}Cu , ^{65}Cu) eine geringere Hyperfeinaufspaltung zu sehen als es bei normalen Cu^{II} -Zentren der Fall wäre.^[66] Die besonderen Eigenschaften zeigen die hohe anisotrope Kovalenz auf, die in der starken π -Überlappung zwischen dem $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2})$ -Orbital und dem aus der Cu-S-C_β -Ebene ragenden $\text{S}(3p)$ -Orbital begründet liegt, auf. Das daraus entstandene redoxaktive Molekülorbital (RAMO) ist stark über das Kupfer und den Thiolatschwefel delokalisiert. Die Schlüsselrolle beim Elektronentransfer der blauen Kupferproteine ist deren Redoxpotential E_0 . In der Beeinflussung dieses Potentials spielt der *trans*-axial gebundene Ligand eine wesentliche Rolle.^[67,68,69] Solomon *et al.* haben ausgedehnte Studien darüber angestellt, wie dieses Potential beeinflusst werden kann. Durch Änderungen des *trans*-axial

stehenden Liganden an dem Protein Plastocyanin zeigten sie auf, dass das Potential E_0 in einer positiven linearen Korrelation zu den hydrophoben Eigenschaften der axialen Liganden steht.^[67,69] Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Absorptions- und Resonanz-Raman-Spektren von natürlich vorkommenden Typ 1-Kupferproteinen (bei der grünen Nitrit-Reduktase), kombiniert mit DFT-Berechnungen, wurde ermittelt, dass das Methionin das Potential um 200 mV herabsetzen kann, infolge einer stärkeren Interaktionsenergie mit dem oxidierten als mit dem reduzierten Zustand. Typ 1-Kupferproteine können mit einem identischen axialen Liganden eine große Bandbreite an Redoxpotentialen (> 400 mV) haben.^[62,70] Ebenso wie bei anderen Elektronentransfer-Proteinen ist die Umgebung des äußeren Wirkungsbereichs ein bestimmender Faktor für das Redoxpotential und ermöglicht es einen großen Potentialbereich abzudecken. Das Verständnis des Einflusses des äußeren Wirkungsbereiches der Proteine auf den Elektronentransfer ist immer noch schwer zu entschlüsseln. Inzwischen wurde der Mechanismus, der das Redoxpotential beeinflusst, größtenteils auf elektrostatische Effekte zurückgeführt mit geringem Einfluss von Seiten der Kovalenz der Metall-Schwefel-Bindung.^[71]

1.3.4 Klassische Kupferproteine - Typ 2

Die Typ 2-Kupferproteine werden oft auch als „Nicht-Blaue“ oder „normale“ Kupferproteine bezeichnet. Der Grund dafür ist, dass sie die Eigenschaften normaler tetragonaler Kupfer(II)-Komplexe widerspiegeln. Die einkernigen Cu-Komplexe werden von mindestens zwei Histidin-Stickstoffatomen und zwei weiteren Donoren quadratisch-planar umgeben. Eine weitere Koordination ist in axialer Position möglich, wodurch der Komplex eine quadratisch-pyramidale Geometrie annimmt.^[13] Dieser Typ von Kupferproteinen hat in biologischen Systemen die Aufgabe der Aktivierung und des Transports von Sauerstoff. Zu den Vertretern dieses Typs gehören die Oxidasen, wie z.B. die Amin-Oxidase, die die Redoxreaktionen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel katalysieren. Weitere Vertreter wie die Monooxygenasen (z.B. Dopamin- β -Monooxygenase) katalysieren den Transfer eines Sauerstoffatoms und die Dioxygenasen (z.B. Quercetin-Dioxygenase) sogar den von zweien. Jeweils ein oder zwei Sauerstoffmoleküle werden bei dem Prozess eingefügt und wieder abgespalten. Bei diesen Abläufen im aeroben Metabolismus entstehen jedoch auch gefährliche zelltoxische Superoxidionen ($O_2^{\cdot -}$). Um sich ihrer anzunehmen, hat die Evolution die kupferhaltige Superoxid-Dismutase (SOD) hervorgebracht. Dieses Entgiftungsenzym katalysiert die Disproportionierung der schädlichen Superoxid-Ionen zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid. Diese Abbauprodukte werden dann vom Organismus weiterverarbeitet.^[72] Bei den

spektroskopischen Analysen zeigten sich im EPR-Spektrum nur die typischen Cu(II)-EPR-Parameter. Es zeigten sich auch keine intensiven Absorptionen oder LMCT-Übergänge bei den Absorptionsspektren, sondern nur „verbotene“ Ligandenfeld-Übergänge.^[13]

Die bereits oben genannten kupferhaltigen Amin-Oxidasen (CAO) kommen sehr häufig in biologischen Systemen vor. Sie sind für den Abbau von Aminen in Bakterien, Hefen, Pflanzen und Säugetieren verantwortlich. Eine dieser Bakterien ist die *Arthrobacter globiformis* (AGAO) aus der Gattung *Arthrobacter* (siehe Abb. 4, Abb. 5). Es handelt sich dabei um ein aerobes im Boden lebendes und grampositives Bakterium, das eine starke Resistenz gegen Austrocknung und Nahrungsmangel aufweist. Aufgrund seiner Fähigkeit, Herbizide und andere organische Verbindungen abzubauen, spielt es eine nicht zu unterschätzende Rolle bei der Entgiftung von Böden.^[73]

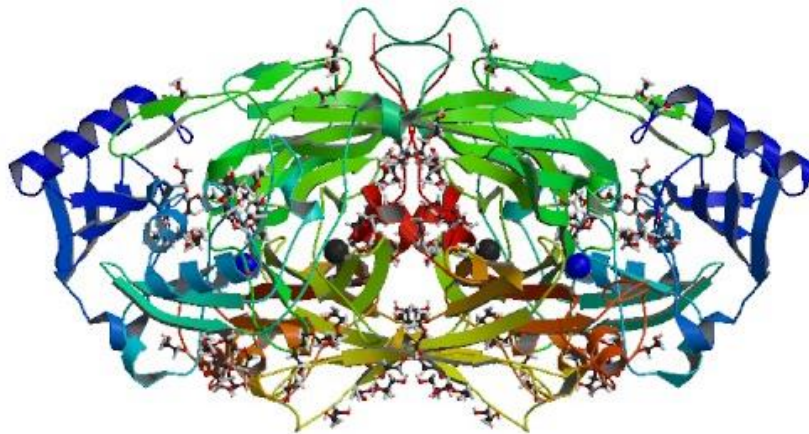


Abb. 4: Proteinstruktur der *Arthrobacter globiformis* (1.08 Å Auflösung)^[74]

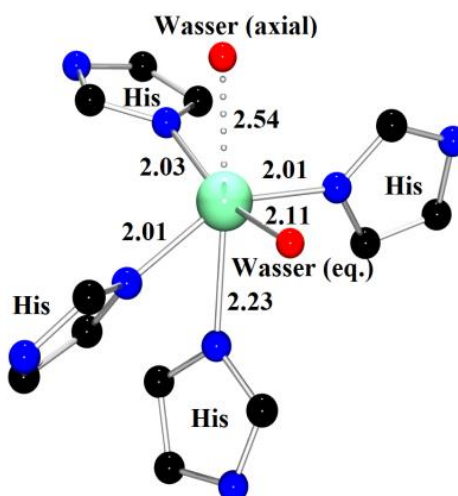


Abb. 5: Ausschnitt des aktiven Zentrums^[74]

CAO's treten sowohl in Prokaryoten als auch in Eukaryoten auf.^[75] Die Funktion der CAO in Prokaryoten, wie diesem Bakterium, ist weitestgehend aufgeklärt. Die CAO's katalysieren die oxidative Deaminierung von einigen primären Aminen zu den jeweiligen Aldehyden, Wasserstoffperoxiden und Ammoniak. Das Enzym ermöglicht es ihnen, primäre Amine als Stickstoffquelle zu verwenden, um zu wachsen. Bei mehrzelligen Organismen üben die CAO's eine andere Funktion aus. Sie regulieren durch ihren oxidativen Metabolismus die biologische Aminkonzentration von z.B. Dopamin und Histamin.^[76,77]

Es handelt sich dabei um eine Zweielektronenoxidation, die jedoch von dem einzelnen Cu-Ion ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$), das in der CAO vorhanden ist, nicht ausgeführt werden kann. Erst der organische peptidgebundene Rest ermöglicht dies durch die Aufnahme des zweiten Elektrons.^[77] Bei diesem organischen Cofaktor handelt es um Chinone (wie z.B. TPQ = 2,4,5-Tri-hydroxy-phenylalanin).^[78] Der Cofaktor TPQ wird erst nachträglich über einen spezifischen Tyrosin-Rest synthetisiert (verschlüsselt in der Polypeptidkette aller CAO's).^[79] Die Biosynthese von TPQ ist ein selbstständig katalytischer Prozess, der nur molekularen Sauerstoff und Kupfer benötigt. Im Gegensatz zu freiem TPQ ist es an dem aktiven Zentrum gebunden stabil.^[74] Der Cofaktor kann bei AGAO zwei verschiedene Konformationen einnehmen.^[51,80,81] In der katalytisch inaktiven Konformation („On-Copper“) tauscht die Hydroxy-Gruppe von TPQ, die nach dem Kupferatom ausgerichtet ist, mit dem axial gebundenen Wasser aus. In der katalytisch aktiven Konformation („Off-Copper“) wird diese Hydroxyl-Gruppe an einen Tyrosin-Rest gebunden und der Carbonyl-Sauerstoff reagiert indirekt über das axial gebundene Wasser mit dem Kupferatom.^[74] Nach Komplettierung des Enzyms kann die Mehrfachreaktion der Amin-Oxidation katalysiert werden. Bei der Reaktion entsteht auch Wasserstoffperoxid, weshalb die CAO's ebenfalls einen Beitrag zum Zelltod, vaskuläre Adhäsion von Lymphzellen und Fetteinlagerungen bei Tieren^[74,82] und zur Aufkeimung, Wurzelwachstum und Heilung von Zellwandschäden bei Pflanzen führt.^[83]

Neben dem Bakterium AGAO (Wilce 1997)^[81] sind bis heute noch Kristallstrukturen von CAO's aus anderen Systemen bekannt. Dazu gehört das Bakterium *Escherichia coli* (Parsons 1995)^[51], eine Erbsenpflanze (Kumar 1996)^[84], die Hefe *Hansenula polymorpha* (Li 1998)^[85], *Pichia pastoris* (eine Lysyl-Oxidase, Duff 2003)^[80], das vaskuläre Adhäsionsprotein vom Menschen (Aireene 2005)^[86], die Diamin-Oxidase (McGrath 2009)^[87], das Serum von Rindern (Lunelli 2005)^[88] und das Bakterium *Aspergillus nidulans* (McGrath 2011).^[89]

Eine weitere Funktion ist der Aufbau von Bindegewebe. Diese erfolgt durch die Polykondensation von Aminen und Carbonylverbindungen.^[15]

Zu den Typ 2-Kupferzentren gehört auch die Dopamin- β -Monooxygenase (D β M), auch Dopamin- β -Hydroxylase genannt. Sie beinhaltet zwei mononukleare sauerstoffaktivierende Kupferzentren, die für verschiedene Funktionen zuständig sind.^[18,90] D β M ist in der Lage, Sauerstoff zu binden und zu spalten, um aliphatische Substrate zu hydroxylieren. Diese Monooxygenase spielt eine bedeutende Rolle in der Biosynthese von Catecholaminen (eine wichtige Klasse von Neurotransmittern). Es katalysiert die Umsetzung von Dopamin zu Noradrenalin, der Vorstufe von Adrenalin (Abb. 6).^[77,90,91]

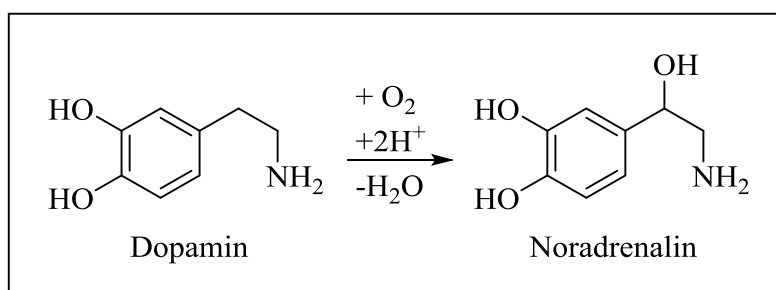


Abb. 6: Reaktion der Dopamin- β -Monooxygenase (Reaktion von Dopamin zu Noradrenalin)^[18]

Dabei wird ein Sauerstoffatom an der benzyliischen Position der Ethylaminseitenkette vom Dopamin eingeführt. Als oxidierende Spezies dient hierbei die Ascorbinsäure (Vitamin C). Die Reaktion des Dopamins erfolgt an dem einen Kupferzentrum, während an dem anderen die Anbindung des Reduktionsmittels Ascorbinsäure stattfindet. Der genaue Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt, jedoch geht man von radikalischen Spezies und einer hohen Oxidationsstufe des Kupfers (Cu(III)) aus.^[77]

Die Galaktose-Oxidase ist eines der bekannteren Enzyme mit Typ 2-Kupferzentren. Ihre Kristallstruktur konnte aus dem Pilz *Dactylium dendroides* von Ito *et al.* 1991 isoliert werden (Abb. 7).^[92] Die Aufgabe der Galaktose-Oxidase besteht darin, primäre Alkohole zu Aldehyden zu oxidieren. Der Sauerstoff wird bei dieser Reaktion zu Wasserstoffperoxid reduziert.^[93] Die erzeugten Aldehyde können weiter verarbeitet werden, indem sie zu Carbonsäuren oxidiert werden.^[77] Beide Schritte (Alkoholoxidation und Reduktion von Sauerstoff) sind Zwei-Elektronen-Redoxprozesse. Da das aktive Zentrum des Kupfers nur zu einem Ein-Elektronenprozess fähig ist, umgeht die Natur bei diesem Enzym dieses Problem vermutlich durch Bildung eines freien Radikals im aktiven Zentrum.^[18]

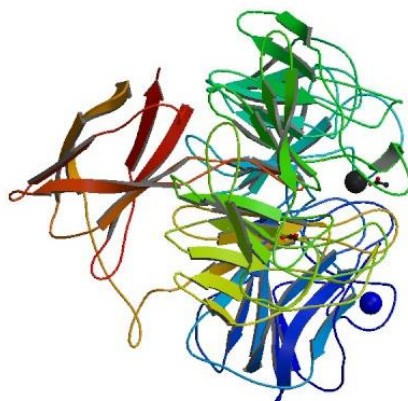


Abb. 7: Kristallstruktur der Galaktose-Oxidase (1.7 Å Auflösung) isoliert aus *Dactylium dendroides*^[92]

Bei den bereits beschriebenen Enzymen wurde dieses Problem durch die Anwesenheit eines Cofaktors umgangen. Der Cu(II)-Kern des aktiven Zentrums der Galaktose-Oxidase ist bei neutralen pH-Wert nahezu perfekt quadratisch pyramidal von zwei Histidin-, zwei Tyrosinseitenketten und einem Wassermolekül umgeben. Der Tyrosinrest, der nicht in der axialen Position steht, koppelt durch eine in *ortho*-Stellung gebundene Thioether-Funktion mit Cystein-Rest.^[94] Bei dem aktiven Zentrum des Pilzes *Dactylium dendroides* (bei pH 4.5) ist anstelle des äquatorial gebundenen Wassermoleküls ein Acetat-Ion gebunden, und die Koordinationsgeometrie ist stärker verzerrt quadratisch-pyramidal aufgebaut (Abb. 8).^[95,96] Genauere Untersuchungen der Tyrosin-Reste haben gezeigt, dass der Thioether sichtbaren Einfluss auf die Redoxaktivität, die Effizienz der Katalyse und die Stabilität der Galaktose-Oxidase ausübt.^[96–99]

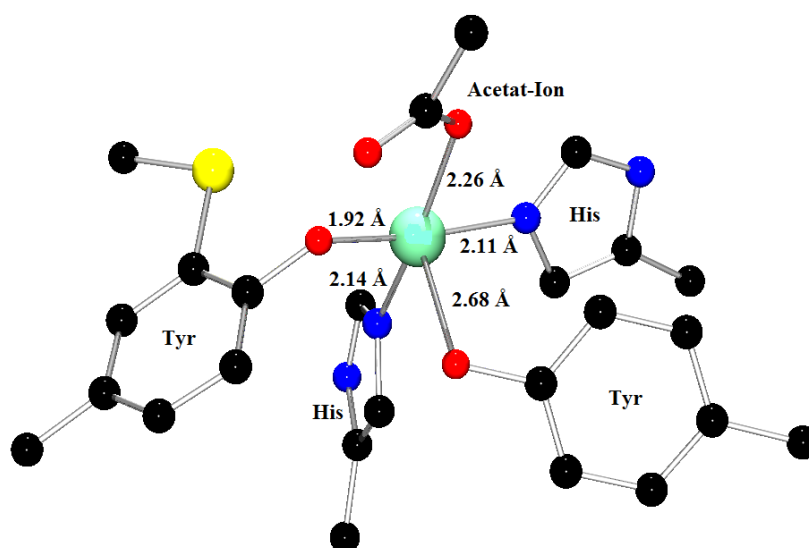


Abb. 8: Aktives Zentrum der Galaktose-Oxidase aus *Dactylium dendroides*^[92]

Der oben bereits angedeutete vermutete radikalische Mechanismus wird in Abb. 9 dargestellt. Man geht davon aus, dass die aktive Form des Enzyms ein freies Radikal im aktiven Zentrum besitzt. Diese Radikale entstehen bei der reversiblen Oxidation des Tyrosin-Restes. Diese oxidieren die Alkohole und reduzieren den Sauerstoff im Zusammenspiel mit dem Cu-Zentrum.^[96,100] Das katalytisch inaktive Zentrum wird durch eine Ein-Elektronen-Oxidation in die aktive Form des Cu(II)-Phenoxy-Radikal-Komplexes überführt. Das entstandene Radikal sorgt für die Abstraktion des Wasserstoff-Atoms des primären Alkohols und zur Oxidation des Substrats zum Aldehyd. Daraus resultiert die reduzierte Form des Enzyms mit einem zentralen d^{10} -Cu-Atom.^[96,98] Somit wird jeweils eine Ein-Elektronen-Reaktion vom Cu-Atom und eine vom Tyrosin-Rest vollzogen.^[18,97]

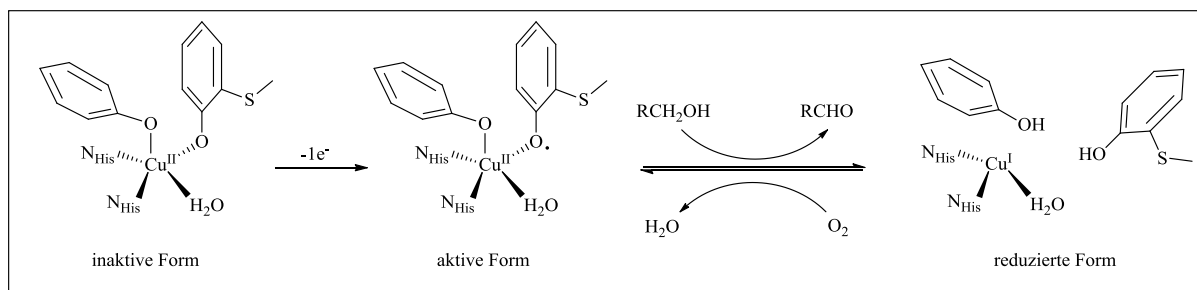


Abb. 9: Vorgeschlagener radikalischer Mechanismus der Galaktose-Oxidase^[96]

1.3.5 Klassische Kupferproteine - Typ 3

Zu dem dritten Typ der Kupferproteine gehören dinukleare Kupfer-Zentren, wie sie z.B. im Hämocyanin,^[101–109] in der Catechol-Oxidase^[110] und der Tyrosinase^[50,111] vorkommen. Ihre Aufgabe ist der Transport oder die Aktivierung von Sauerstoff.^[13]

Das Hämocyanin ist eines der am stärksten erforschten Typ 3-Kupferzentren.^[102–109] Man findet es in Mollusken und Arthropoden, und ihren größeren Bewohnern des Meeres wie in Hummern oder Tiefseekraken.^[13] Diese blau-pigmentierten Typ 3-Kupferproteine haben dabei die Aufgabe des Sauerstofftransportes.^[107] Wie das Hämoglobin, das eisenhaltige Protein, das in Wirbeltieren den Sauerstoff-Transport regelt, sind Hämocyane aufgrund des vorteilhaften allosterischen Verhaltens oligomere Proteine.^[112] In Abb. 10 ist das Gleichgewicht zwischen der Desoxy-Form und der Oxy-Form von Hämocyanin dargestellt.

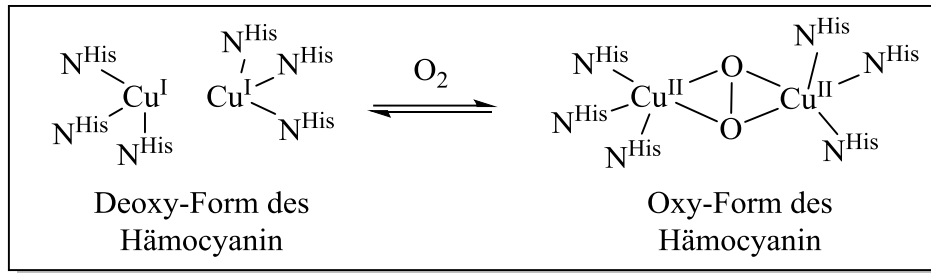


Abb. 10: Desoxy- und Oxy-Form von Hämocyanin

Diese Proteine kommen frei verfügbar in der Hämolymphe (Atmungssystem) von vielen Arthropoden und Mollusken vor. Das Bindungsverhalten des Sauerstoffs wird über die geringe bis mäßige Affinität zum Sauerstoff definiert, die durch verschiedene Faktoren wie z.B. die Anpassung an die spezie-spezifischen Ökophysiologie (Wüste, Ozean) beeinflusst werden können. In Krustentieren sind es viele Komponenten mit einem geringen Molekulargewicht, die die Bindung des Sauerstoffs am Hämocyanin beeinflussen.^[108] Die Kooperativität der Sauerstoff-Bindung ist im Vergleich zu den Arthropoden in Mollusken niedrig.^[109] Diese Eigenschaft macht es Arthropoden möglich, in den unterschiedlichsten Umweltbedingungen wie z.B. der heißen Wüste oder den kalten Tiefen des Ozeans zu überleben. Die Evolution hat verschiedene Hämocyanine hervorgebracht, deren Kooperativität und Sauerstoff-Affinität für die jeweiligen Temperaturbedingungen optimiert sind und die Kapazität des Sauerstoff-Transports ist der Umgebungstemperatur der Tiere angepasst.^[107]

Die anderen beiden bereits genannten Typ 3-Kupferzentren (Tyrosinase u. Catechol-Oxidase) sind für die Sauerstoff-Aktivierung zuständig. Beide führen *o*-Hydroxylierungen durch, jedoch ist die Catechol-Oxidase im Gegensatz zur Tyrosinase auf *o*-Diphenole begrenzt, die zu Chinonen umgesetzt werden.^[110] Diese Chinone reagieren in Pflanzen zum braunen polyphenolischen Catechol-Melanin,^[113] das die Pflanzen vor Pathogenen oder Insekten schützen soll.^[114] Zusätzlich ist die Catechol-Oxidase von größtem Interesse in der medizinischen Diagnostik zur Messung von Catecholaminen wie z.B. Adrenalin und Dopamin.^[107] Im Folgenden wird nur Bezug auf die Reaktionen der Tyrosinase genommen, da diese besser erforscht sind als die der Catechol-Oxidase. Die *o*-Hydroxylierung erfolgt mit molekularem Sauerstoff und setzt Tyrosin zu Dihydroxyphenylalanin (DOPA) um. Dieses DOPA wird weiter zu DOPA-Chinon umgesetzt. Das Reaktionsprodukt dient ebenfalls als Vorstufe zu Melanin, ein Hautpigment, das für Muttermale und dergleichen verantwortlich ist. Wie bereits oben bei der Catechol-Oxidase erwähnt, ist die Tyrosinase ebenfalls für die

Bräunung und Reifung von Früchten, Pilzen und anderen Tyrosin-enhaltenen Pflanzen zuständig.^[115]

Die schematische Darstellung der Kristallstruktur der Tyrosinase (Auflösung 2 Å), gewonnen aus dem *Bacillus megaterium*, und das aktive Zentrum sind in Abb. 11 und Abb. 12 zu sehen. Obwohl die Tyrosinase und das Hämocyanin verschiedene Aufgaben erfüllen, ist die Struktur ihres aktiven Zentrums sehr ähnlich. Alle haben an den beiden Kupfer-Atomen mindestens zwei Histidinreste koordiniert. Eine weitere Koordinationsstelle kann durch ein weiteres Histidin oder durch ein Lösungsmittelmolekül (in Abb. 12 ist es Wasser) besetzt werden. Das Wasser kann dabei auch eine verbrückende Funktion einnehmen und die beiden Kupfer-Zentren miteinander verbinden.^[50]

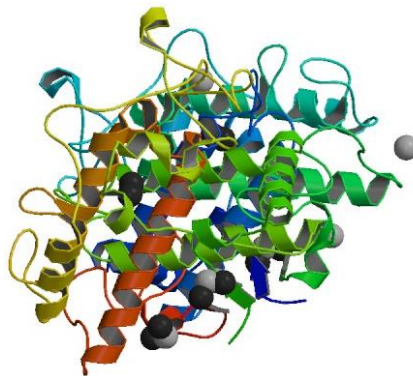


Abb. 11: Kristallstruktur der Tyrosinase aus *Bacillus megaterium* (Auflösung 2 Å)^[50]

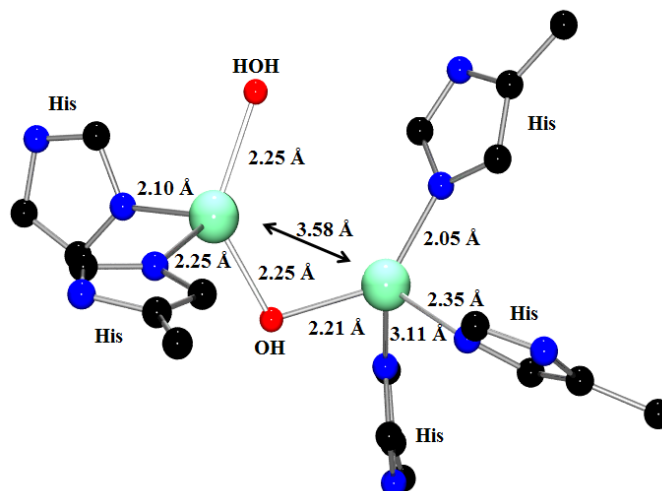


Abb. 12: Aktives Zentrum in der Met-Form^[50]

Im Gegensatz zur Tyrosinase hat das Hämocyanin jedoch nicht die Möglichkeit, ein Lösungsmittelmolekül oder Histidin aufzunehmen, da es bereits drei Histidin-Liganden pro

Kupfer koordiniert hat.^[50,115] Auch in ihren elektronischen Eigenschaften ähneln sich diese beiden Proteine. Sie werden über ein antiferromagnetisch gekoppeltes EPR-inaktives Cu(II)-Paar ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$) und zwei intensive Absorptionsmaxima bei $\lambda \approx 345 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 19.000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) und $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) definiert, wenn sie den Sauerstoff gebunden haben.^[101,110]

Ein möglicher Mechanismus der katalysierten Oxidation von *o*-Diphenolen und Monophenolen ist in Abb. 13 dargestellt.

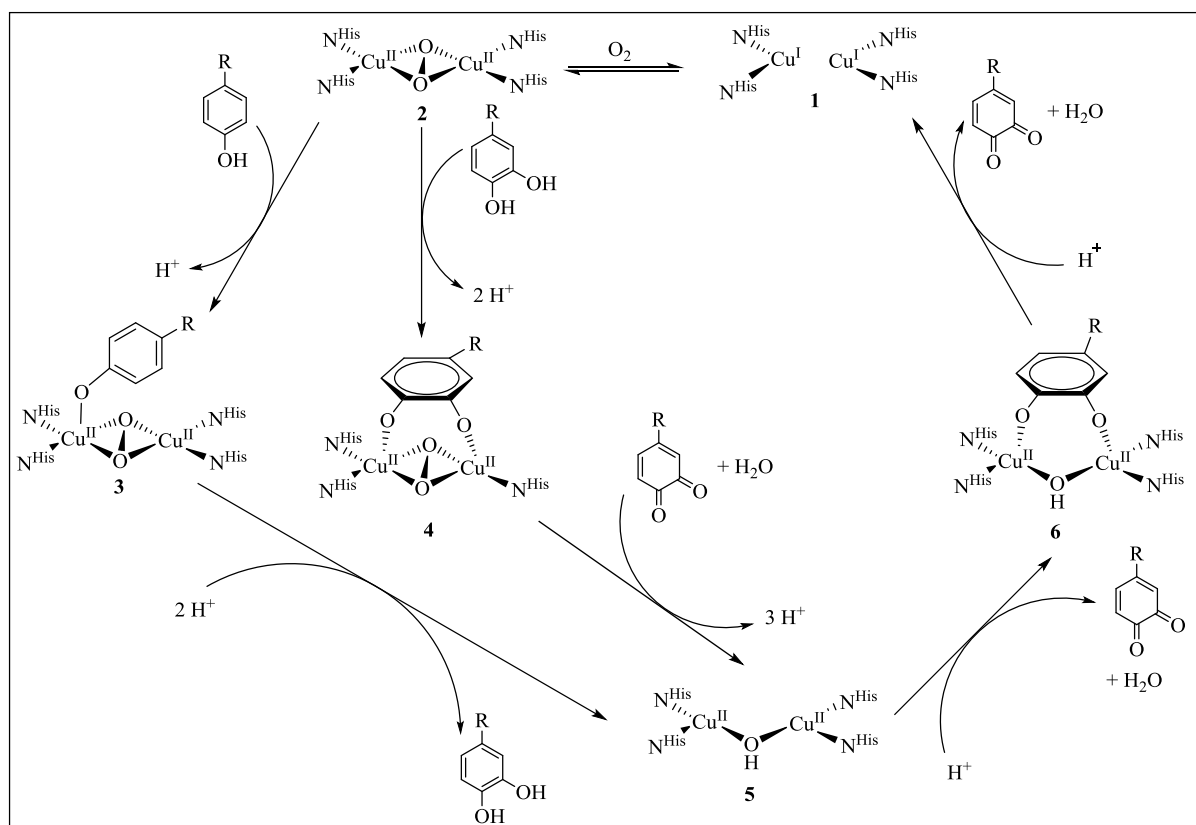


Abb. 13: Angepasster, möglicher Mechanismus der katalysierten Oxidation von Monophenolen (äußerer Ring) und *o*-Diphenolen (innerer Ring) zu *o*-Chinonen durch Tyrosinase (zur besseren Übersicht keine axialen Liganden am Cu)^[111]

Der Startschritt des Tyrosinase-Zyklus besteht in der reversiblen Aufnahme von Sauerstoff durch die Desoxy-Form **1** zur Peroxo-Form **2**. Je nach Ausgangsmaterial können nun zwei verschiedene Wege zur weiteren Katalyse beschriftet werden. Wie in Abb. 13 zu sehen ist, handelt es sich bei dem inneren Ring um den Diphenolase-Zyklus und bei dem äußeren Ring um den Monophenolase-Zyklus. Um die *o*-Hydroxylierung am Phenol durchführen zu können, bindet das Monophenol in axialer Position an ein Kupferatom. Dies führt zu einer trigonal-bipyramidalen Umorientierung entlang der äquatorialen Ebene (Zwischenstufe **3**). Im nächsten

Schritt kann das durch Protonierung gebildete Diphenol abgespalten werden, wodurch die Met-Form **5** entsteht. Diese Form ist in der Lage das Diphenol an die Kupferzentren über die Hydroxy-Gruppen zu binden (Zwischenstufe **6**). Das *o*-Diphenol kann jedoch auch sofort zu dem entsprechenden *o*-Chinon umgesetzt werden. Nach der Protonierung und der Abspaltung von einem Äquivalent Wasser gelangt man wieder zu der Ausgangsverbindung, der Desoxy-Form **1**.

Der Diphenolase-Zyklus (innerer Ring) benötigt keine Umorientierung des Systems. Die Peroxo-Form **2** kann das Diphenol sofort binden (Zwischenstufe **4**). Das *o*-Diphenol wird oxidiert und das *o*-Chinon bildet sich durch Protonierung und Abspaltung von Wasser (Met-Form **5**). Die nachfolgenden Schritte sind die gleichen wie zuvor beim Monophenolase-Zyklus.^[111,116]

Aufgrund ihrer ungewöhnlich Eigenschaft den Sauerstoff reversibel zu binden, und ihrer herausragenden katalytischen Wirkung ist die Tyrosinase ein weit erforschtes Gebiet, indem es schon einige katalytisch aktive Modellkomplexe gibt.^[116,117] Einer der neueren kommt aus der Arbeitsgruppe *Herres-Pawlis et al.* von 2013.^[118,119] Eine Frage, die jedoch bis heute nicht hinreichend geklärt werden konnte, ist, ob es sich bei der reaktiven Spezies um einen O-Kern oder P-Kern handelt (Abb. 14).

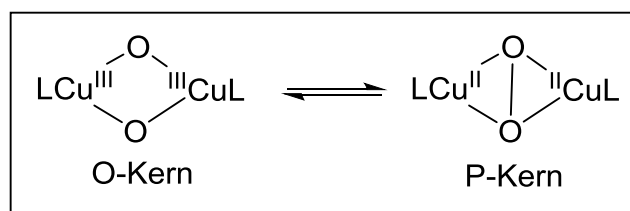


Abb. 14: Darstellung des Bis-(μ -oxo)-Di-Kupfer-Kern (O-Kern) und des (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Di-Kupfer-Kerns (P-Kern)^[119]

Der jedoch weitestgehend akzeptierte Mechanismus, der sowohl von theoretischen und experimentellen Daten gestützt wird, geht davon aus, dass eine P-Kern-Spezies die Hydroxylierung durch eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion durchführt und das die Spaltung der O-O-Bindung gleichzeitig oder nach der Entstehung einer C-O-Bindung erfolgt.^[120] Die beiden Spezies lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen spektroskopischen Eigenschaften jedoch voneinander abgrenzen. Die Bis-(μ -oxo)-Spezies hat einen Cu-Cu-Abstand von 2.8 Å und die Cu-O-Bindungslänge ist 1.82 Å. Im Gegensatz dazu weist die (μ - η^2 : η^2 -peroxo)- Spezies mit 3.51 Å einen deutlich größeren Cu-Cu-Abstand auf als der O-

Kern. Mit 1.92 \AA ist die Cu-O-Bindungslänge ebenfalls verlängert. Die Peroxo-Spezies ist demnach deutlich kompakter als die Oxo-Spezies. Verkürzt ist im Gegensatz dazu bei der Peroxo-Spezies der O-O-Abstand mit 1.42 \AA im Gegensatz zu 2.32 \AA bei der Oxo-Spezies.^[119] Die Peroxo-Spezies besitzt Charge-Transfer-Übergänge bei ca. 350 und 550 nm im Absorptionsspektrum, eine schwache O-O-Streckschwingung im Raman-Spektrum bei ca. 750 cm^{-1} und eine EPR-Inaktivität durch die antiferromagnetische Kopplung der Kupfer-Ionen. Der Diamagnetismus konnte durch die EPR-Inaktivität und NMR nachgewiesen werden. Die Charge-Transfer-Übergänge der Oxo-Spezies liegen im Absorptionsspektrum bei ca. 320 und ca. 420 nm. Im Raman-Spektrum ist eine Schwingung bei etwa 600 cm^{-1} zu sehen.^[101,121]

1.4 Nicht-klassische Kupferproteine

Zu den nicht-klassischen Kupferproteinen gehören alle Kupferproteine, die sich nicht in die bisher beschriebenen Klassen einteilen lassen. Sie lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen. Die Metallothioneine fungieren als Regulations-, Speicher- und Transportproteine.^[122] Als Beispiele sind die Kupfer-Transport-ATPase und das CUP2-Protein zu nennen. Aufgrund spektroskopischer Daten wird angenommen, dass es sich dabei um ein- oder mehrkernige Kupfer(I)-Zentren handelt, die eine trigonal planare Koordinationsgeometrie mit drei Cystein-Resten einnehmen.^[15] Diesen Proteinen wird auch ein Zusammenhang mit der Krankheit Alzheimer zugeschrieben.^[123] Die zweite Gruppe beinhaltet Kupferzentren vom Typ(2+3). Sie enthalten eine Kombination aus Typ 2- und Typ 3-Zentren, die gemeinsam eine trinukleare Einheit bilden. Dazu gehören die sogenannten Multi-Kupfer-Oxidasen, wie z.B. die Laccase und die Ascorbat-Oxidase. Sie dienen als Katalysator bei Oxidationsreaktionen von molekularem Sauerstoff zu Wasser mittels einer Vier-Elektronen-Reduktion.^[18,124] Zu der letzten Gruppe gehört eines der bekanntesten Kupferproteine dieser Klasse: das Cu_A-Zentrum, auf das in Kap. 1.4.1 näher eingegangen wird.^[18]

1.4.1 Das Cu_A-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase

Das Cu_A-Zentrum ist eines der am intensivsten untersuchten Zentren im Bereich der bioanorganischen Chemie. Es kommt als Bestandteil der Cytochrom-c Oxidase oder der N₂O-Reduktase in jedem eukaryotischen und auch in einigen prokaryotischen Lebewesen

vor.^[13,18,125,126] Die CcO ist die terminale Oxidase der Atmungskette, auch *Warburg'sches* Atmungsferment genannt.^[13] Es ist ein transmembranes Enzym, das fest in der Plasmamembran einiger aerober Prokaryoten und der inneren mitochondrialen Membran von Eukaryoten verankert ist. Über den genauen Aufbau dieses Enzyms wurde sehr lange Zeit diskutiert. Inzwischen gilt als gesichert, dass es (abgesehen von geringfügigen Unterschieden je nach Lebewesen) aus bis zu 13 Untereinheiten bestehen kann.^[126,127] Zu den Untereinheiten I und II gehören die kupfer- und eisenhaltigen Zentren des Enzyms. Die kupferhaltigen aktiven Zentren sind das Cu_A und Cu_B und die eisenhaltigen Häm-Gruppen sind das Fe_a und Fe_{a3}. Die Untereinheiten sind auf verschiedenen Seiten der Membran lokalisiert. Untereinheit I (60 kDa) ist auf der inneren Seite positioniert und Untereinheit II (26 kDa) hält den Kontakt zur äußeren Seite.^[126,128] Zusätzlich zu den Untereinheiten sind noch jeweils ein Zn²⁺ und ein Mg²⁺-Ion vorhanden.^[46,48] Die CcO dient als Katalysator für die Umsetzung von molekularem Sauerstoff zu Wasser. Um diesen Prozess durchführen zu können, müssen vier Protonen durch die Membran gepumpt werden: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2 H_2O$. Bei diesem Prozess erfolgt die Umwandlung eines Redoxpotentials in ein Protonenpotential.^[127,129] Das Redoxpotential beträgt für diese Redoxreaktion etwa 260 mV vs. NHE.^[130]

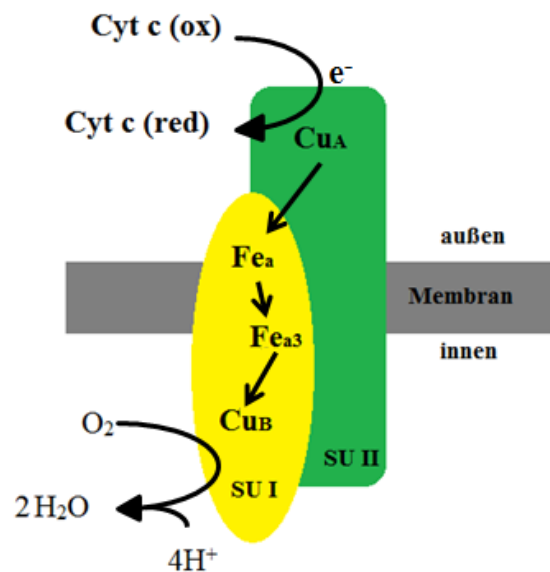


Abb. 15: Elektronentransfer in der Cytochrom-c Oxidase

Das Cu_A-Zentrum ist bei diesem Prozess der primäre Elektronenakzeptor.^[131] Das Cytochrom-c transportiert die Elektronen zum Cu_A, die es über die Häm-Eisen-Gruppen weiterleitet auf die innere Membranseite, wo das zweikernige Zentrum Cu_B-Fe_{a3} die Reduktion des molekularen Sauerstoffes einleitet. Der genaue strukturelle Aufbau des Cu_A-Zentrums war jahrzehntelang

ein wichtiges Diskussionsthema. Im Jahr 1988 postulierten *Kroneck et al.* aufgrund neuerer EPR-Daten, dass es sich um dinukleares gemischtvalentes cupredoxinartiges Kupferzentrum handeln müsse.^[132] Bis ins Jahr 1995 konnte diese Annahme nicht bestätigt werden, *Buse et al.* gingen zeitweise auf Basis von EPR-Spektren davon aus, dass ein drittes Kupfer-Atom ein integraler Bestandteil dieser Struktur sei.^[1] In diesem Jahr (1995) wurde die CcO des Bakteriums *Bacillus subtilis* mittels EXAFS-Untersuchungen analysiert und es wurde ein zweikerniges Zentrum mit einer direkten Kupfer-Kupfer-Bindung ohne verbrückende Liganden angenommen. Weitere EXAFS-Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung von *Henkel et al.*, dass es sich um ein zweikerniges Thiolat-verbrücktes System handeln müsse. Diese Schlussfolgerung wurde noch im selben Jahr durch die Einkristall-Röntgenstruktur der CcO aus Rinderherzmitochondrien bestätigt.^[46,52] Eine weitere Einkristall-Röntgenstruktur, jedoch von dem Bakterium *Paracoccus denitrificans*, konnte noch in dem gleichen Jahr aufgenommen werden.^[48] In Abb. 16 ist die Kristallstruktur der CcO aus den Rinderherz-Mitochondrien (Abb. 16) von der Arbeitsgruppe *Tsukihara et al.* und das aktive Cu_A-Zentrum (Abb. 17) im oxidierten Zustand zu sehen.^[133]

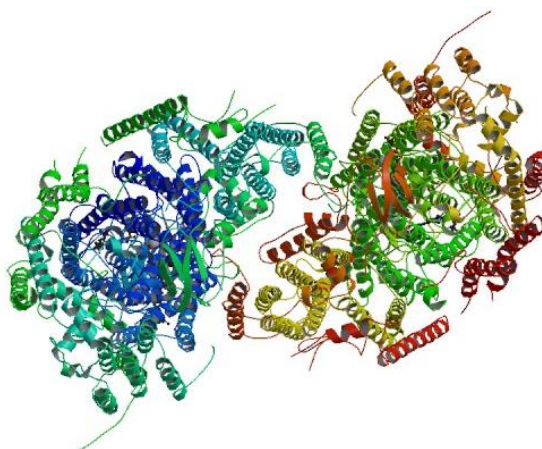


Abb. 16: Kristallstruktur der CcO aus Rinderherzmitochondrien (2.8 Å Auflösung)^[133]

Wie in Abb. 17 zu sehen ist, handelt es sich bei dem Cu_A-Zentrum um einen dinuklearen Komplex. Die beiden Kupfer-Atome werden über zwei Cysteinat-Reste miteinander verbrückt. Jedes Kupfer besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, bei der jedes Atom jeweils ein Histidin und entweder ein Glutamin oder ein Methionin zusätzlich zu den Cysteinat-Brücken koordiniert. Der [Cu₂S₂]-Kern dieses asymmetrisch aufgebauten Zentrums ist nahezu planar aufgebaut und weist (je nach Kristallstruktur) einen sehr kurzen Cu-Cu-Abstand von 2.4 – 2.6 Å auf.^[46,48,127,134,135] Der kurze Abstand impliziert das Vorhandensein einer direkten Cu-

Cu-Bindung, die mit Hilfe von UV/Vis-, MCD-, XAS- und DFT-Untersuchungen als gesichert gilt und die erste direkte nachgewiesene Metall-Metall-Bindung in der Natur ist.^[136]

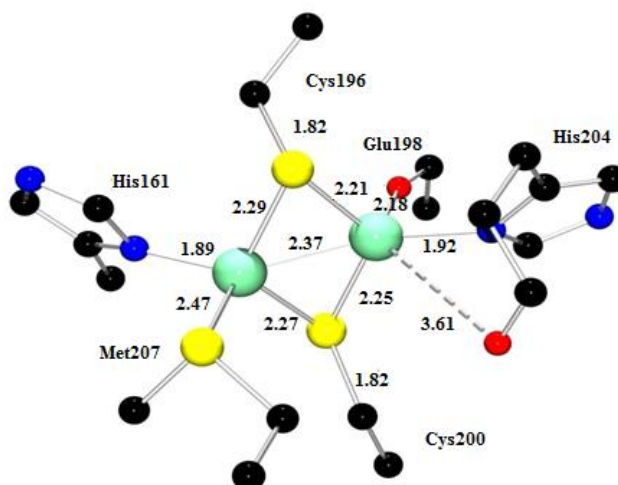


Abb. 17: Aktives Zentrum Cu_A [Å] ^[133]

Der Abstand der beiden Cysteinat-Schwefel beträgt etwa 3.8 Å. Der rautenförmige Aufbau des [Cu₂S₂]-Kerns ist in der Lage, die Energie der strukturellen Reorganisation, die bei Änderungen der Oxidationsstufe auftritt, zu minimieren und durch die Variation der axialen Liganden die Redoxpotentialänderungen zu steuern. In Abb. 17 ist das Zentrum im oxidierten Zustand zu sehen, wobei es ein vollständig delokalisiertes gemischtvalentes Zentrum (Klasse III) ist.^[137] Formal gesehen ist ein Atom Cu(II) und eines Cu(I). In seiner reduzierten Form sind beide Cu-Atome Cu(I). Diese Überführung in den reduzierten Zustand findet während des Elektronentransfers statt und ist reversibel. Mittels der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften kann der gemischt-valente Charakter heute als gesichert bezeichnet werden.^[138] Im Absorptionsspektrum sind zwei Banden bei ungefähr 480 und 540 nm zu sehen, die als zwei S-Cys→Cu LMCT-Banden identifiziert werden konnten. Außerdem ist im nahen IR-Bereich bei 780 nm eine Bande zu sehen, die dem Cu(ψ)→Cu(ψ*)-Übergang (von bindenden zum antibindenden Molekül-orbitalen) zuzuordnen ist.^[139,140] Die sieben Hyperfein-Linien des EPR-Spektrums lassen sich dahingehend deuten, dass eine Wechselwirkung eines Elektronenspins mit zwei gleichwertigen Kupfer-Kernspins ($J = 3/2$) besteht.^[135,139,141,142]

1.4.2 Modellkomplexe von Cu_A – Stand der Forschung

Die biologischen Systeme zu analysieren und ihre Eigenschaften nachzubilden, ist eines der Aufgabenfelder in der bioanorganischen Chemie. Zum besseren Verständnis der Enzyme werden dazu Modellkomplexe synthetisiert und erforscht. Im Gegensatz zu den klassischen Kupferproteinen sind von den nichtklassischen, speziell vom Cu_A-Zentrum, nur eine geringe Anzahl an Modellkomplexe bekannt, die die Eigenschaften des Zentrums jedoch nicht vollständig widerspiegeln können. Bis vor etwa zwanzig Jahren war die genaue Struktur des Cu_A-Zentrums noch unklar. Im Folgenden werden die bekanntesten Modellkomplexe des Cu_A-Zentrums kurz im Vergleich zum biologischen Vorbild dargestellt.

Diese Eigenschaften in Modellkomplexen, vor allem das vollständig delokalisierte gemischt-valente System, zu imitieren, sind mit vielen Problemen behaftet. Eines der größten Probleme ist die Fähigkeit von Metall-Thiolat-Komplexen vom Schwefel auf Metallatome zu verschieben was zur Bildung von Disulfiden führt.^[141,142]

Das erste bekannte Modell, das das Cu_A-Zentrum vergleichsweise gut nachbildet, wurde von *Tolman et al.* 1996 publiziert (siehe Abb. 18).^[143]

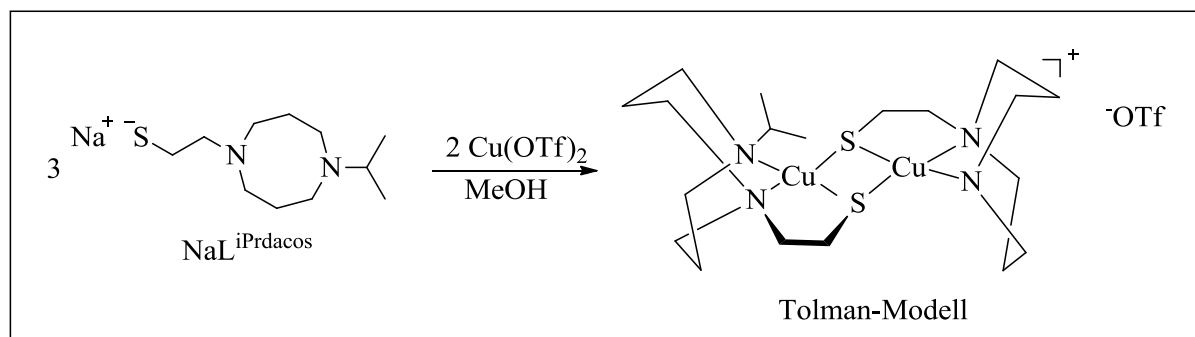


Abb. 18: Synthese des Cu_A-Modellkomplexes von *Tolman et al.*^[143]

Wie in Abb. 18 zu sehen ist, besitzt der [Cu₂(iPrdacoS)₂]⁺-Komplex einen planaren {Cu₂(μ-SR)₂}⁺-Kern, in dem die Kupferatome verzerrt trigonal pyramidal koordiniert werden. Das Cu-Atom steht dabei geringfügig um etwa 0.2 Å aus der trigonalen Ebene heraus, die von einem Stickstoff und den verbrückenden Thiolaten gebildet wird. Es handelt sich dabei um eine Zwischenform zwischen den beiden favorisierten Koordinationsmöglichkeiten, die von Cu(I) und Cu(II) bevorzugt werden. Diese Zwischenform ermöglicht die Stabilisierung des hier vorliegenden voll delokalisierten gemischt-valenten Systems, welches durch spektroskopische

Analysen verifiziert wurde. Die Sieben-Linien hyperfeine Aufspaltung im EPR-Spektrum steht im Einklang mit den bekannten Daten über das biologische Vorbild und bestätigen, dass es sich um eine analoge Klasse III delokalisierte elektronische Struktur handelt. In den Absorptionsspektren sind Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 358; 602$ und 786 nm zu sehen und außerdem noch eine bei 1200 nm, die jedoch nicht zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum violetten Cu_A sind die Absorptionsbanden rot-verschoben und 2-3-mal weniger intensiv. Diese Unterschiede lassen sich auf die verschiedenen Donor-Gruppen, den größeren Cu-Cu-Abstand und die verschiedene Kupfer-Koordinationssphäre zurückführen. Bei Cu_A sind die Redoxprozesse reversibel, jedoch zeigen sich bei diesem Modellkomplex keine reversiblen Redoxreaktionen. Sowohl die Reduktion als auch die Oxidation konnten nur irreversibel durchgeführt werden oder, wie bei der Oxidation, nur mit chemischen Hilfsstoffen und Reaktionsbedingungen, die in biologischen Systemen nicht gegeben sind. Als Fazit lässt sich sagen, dass es sich bei diesem Komplex um das erste vollständig delokalisierte System handelt, das das Cu_A -Zentrum ansatzweise nachzubilden vermag.^[143]

Danach folgten weitere Modellkomplexe, die den gemischt-valenten Charakter zwar widerspiegeln, jedoch keine biologische Relevanz hatten. Erst 2010 publizierten *Torelli et al.* ihren Modellkomplex (siehe Abb. 19). Dieser besitzt einige Eigenschaften des Cu_A -Zentrums.^[144]

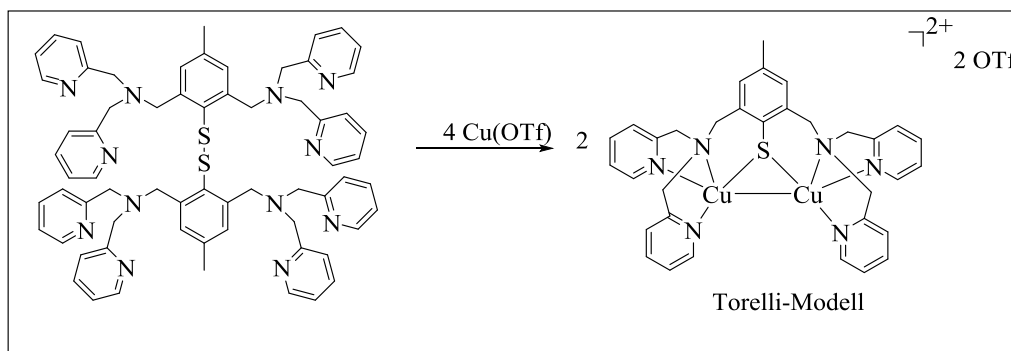


Abb. 19: Synthese des Modellkomplexes von *Torelli et al.*^[144]

Es handelt sich dabei um einen zweikernigen Komplex, der jedoch nur über eine Thiolat-Brücke miteinander verbrückt ist und eine direkte Cu-Cu-Bindung besitzt (2.57 \AA). Dieser sehr kurze Cu-Cu-Abstand steht im Einklang mit den strukturellen Daten des Cu_A -Zentrums.^[144] Die in Cu_A gemessene direkte Metall-Metall-Bindung in biologischen Systemen ist die bisher einzige bekannte intermetallische Bindungslänge, die größer ist als die Bindungslängen von 2.39 - 2.45 \AA .^[145] Das System ist vollständig delocalisiert und besitzt einen gemischt-valenten

Charakter. Im Gegensatz zu dem *Tolman*-Modell ist dieses jedoch reversibel oxidierbar und dem Cu_A -Zentrum damit elektronisch gesehen ähnlicher.^[144]

Ein Jahr später präsentierten *Duboc et al.* ihre Ergebnisse bei der Synthese und Charakterisierung eines Modellkomplexes. Dieses Modell gibt die meisten der essentiellen strukturellen, spektroskopischen und funktionalen Eigenschaften wieder und ist bis jetzt der am besten passende Modellkomplex für das Cu_A -Zentrum (siehe Abb. 20).^[141,142]

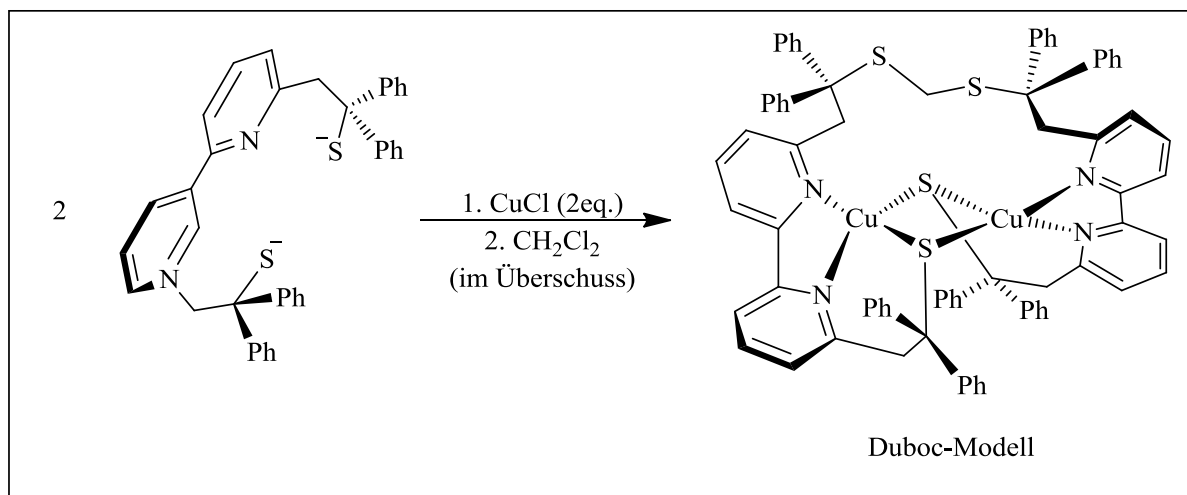


Abb. 20: Synthese des Modells von *Duboc et al.*^[141,142]

Im Gegensatz zu den bisherigen Modellkomplexen ist es dieser Arbeitsgruppe gelungen, beide Oxidationsstufen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und EXAFS zu charakterisieren. In Abb. 21 sind die verschiedenen Molekülstrukturen mit den jeweiligen Bindungslängen dargestellt.

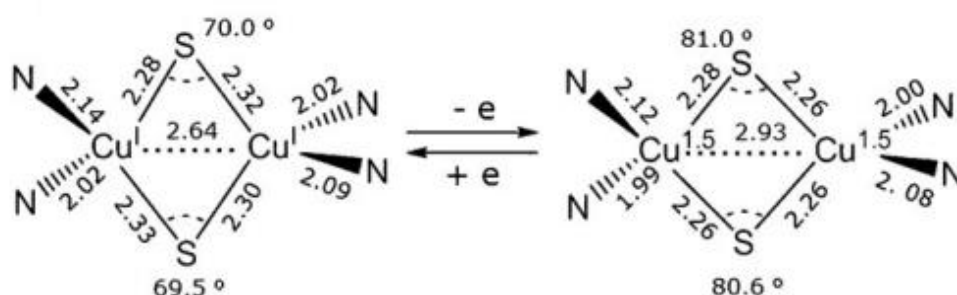


Abb. 21: : Reduzierte Form (links) und oxidierte Form (rechts) des Duboc-Modells^[141,142]

Die Auswertung des EPR-Spektrums ergab eine charakteristische Sieben-Linien Hyperfein-Aufspaltung, wie sie auch beim Cu_A -Zentrum gegeben ist. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich hierbei um ein vollständig delokalisiertes und gemischt-valentes Klasse III $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -System handelt. Die Banden der Absorptionsspektren sind vergleichbar, jedoch ist auch hier ein Signal

im IR-Bereich zu sehen, wie es bereits beim *Tolman*-Modell der Fall war. Dieses Modell kann abschließend als funktionierendes Modell für das Cu_A-Zentrum angesehen werden, da es ebenfalls Redox Eigenschaften aufweist. Jedoch ist der Cu-Cu-Abstand im oxidierten Zustand mit 2.93 Å zu groß, womit auch dieses Modell die Eigenschaften des biologischen Vorbildes nicht als Ganzes imitiert.^[141,142]

Seit 2011 gibt es aus dem Arbeitskreis *Henkel et al.* einen Modellkomplex, der die Eigenschaften des Cu_A-Zentrums zum Teil imitiert. Es handelt sich dabei um einen sechskernigen Kupferkomplex [Cu₆(NGuaS)₆]^{1+ 2+ 3+} (siehe Abb. 22).^[146]

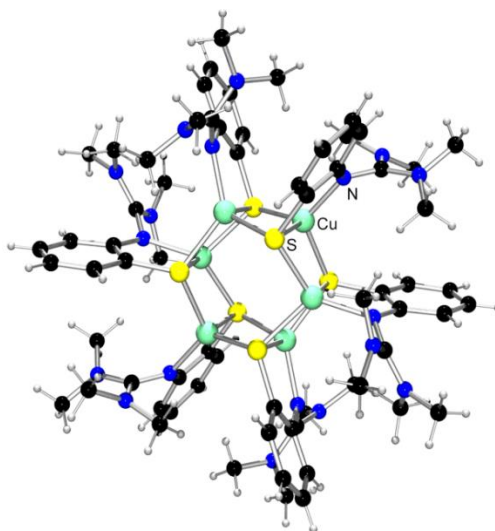


Abb. 22: Sechskerniger Modellkomplex [Cu₆(NGuaS)₆]^{1+ 2+ 3+} von *Henkel et al.*^[146,147]

Dieser Komplex lässt sich in drei zweikernige [Cu₂S₂]-Untereinheiten aufteilen, die miteinander verknüpft sind. Insgesamt ist die Anzahl der Kupferatome für ein Cu_A-Zentrum zu hoch, jedoch sind die Kernuntereinheiten mit einem Cu-Cu-Abstand von 2.6 Å für sich genommen ein Modell für das biologische Vorbild. Die Redoxpotentiale liegen in einem Bereich, der sie biologisch relevant macht, jedoch zeigt das EPR-Spektrum keine für das Cu_A charakteristische Sieben-Linien Hyperfein-Aufspaltung.^[146,147]

1.5 Thioharnstoffe

1.5.1 Allgemeines

Thioharnstoff ist ein Derivat des Harnstoffs, das sich chemisch nur darin unterscheidet, dass das Sauerstoff-Atom durch ein Schwefel-Atom ausgetauscht worden ist. In Abb. 23 ist die generelle Struktur eines substituierten Thioharnstoffs dargestellt.

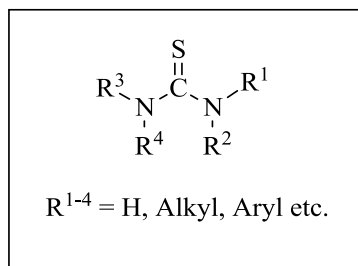


Abb. 23: Generelle Struktur eines Thioharnstoff-Derivates

Thioharnstoff ist ein planares Molekül. Seine C=S-Bindungslänge beträgt $1.60 \pm 0.1 \text{ \AA}$, was auch für viele seiner Derivate zutrifft. Vom Thioharnstoff gibt es zwei verschiedene tautomere Formen: die Thion-Form und die Thiol-Form (siehe Abb. 24).

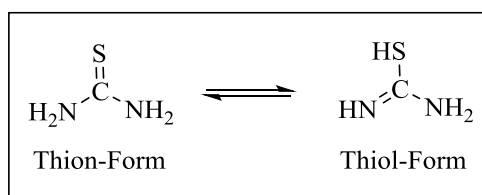


Abb. 24: Thion-Form (links) und Thiol-Form (rechts) eines Thioharnstoffes^[148]

In wässrigen Lösungen liegt das Gleichgewicht bei der Thion-Form auf der linken Seite. Wird der Thioharnstoff auf über 130°C erhitzt, bildet sich Ammoniumisothiocyanat, das beim Erkalten wieder zum ursprünglichen Thioharnstoff wird (siehe Abb. 25).

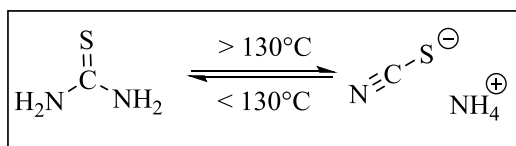


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit vom Thioharnstoff

Der Schwefel der Thioharnstoffe besitzt eine hohe Nucleophilie. Dadurch ist er sehr leicht alkylierbar, und mit Alkylhalogeniden bilden sich S-Alkylthiuronium-Salze (siehe Abb. 26).^[148]

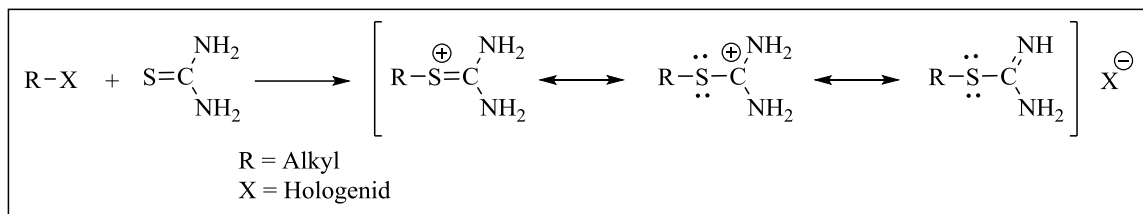


Abb. 26: Alkylierung des Thioharnstoffes^[148]

Die Einsatzmöglichkeiten von Thioharnstoffen sind vielfältig. Weltweit wurden 1993 etwa 10.000 Tonnen Thioharnstoff hergestellt, 40% davon jeweils in Deutschland und China und 20% in Japan. Der Thioharnstoff wird meistens mittels Umsetzung von Hydrosulfid mit Calciumcyanamid in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid hergestellt.^[149] Thioharnstoff wird zum größten Teil (25%) zur Extraktion von Metallen (Gold, Silber) aus Erzen eingesetzt. Als Zusatz wird es bei Diazo-Papier (16%) und als Katalysator zur Herstellung von Fumarsäure (12%) verwendet. Als Reaktant selbst dient er hauptsächlich zur Herstellung von Thioharnstoffdioxid (27.5%), jedoch ist er nicht auf diese Anwendungsmöglichkeiten begrenzt. Weitere Anwendungen findet er als Zusatz in Sprengstoffen, bei der Kupferveredelung, Silberreinigung, Modifikation von Harzen, als Hilfsreagenz bei der Textil- und Farbindustrie sowie anderen industriellen Zweigen und als analytischer Nachweis von Bismut.^[149,150]

1.5.2 Synthesewege

Es gibt verschiedene Ansätze in der Synthese der *N,N'*-substituierten Thioharnstoffe. In dieser Arbeit wurde die Methode von *Kong et al.* verwendet.^[151] Dabei werden ein primäres Amin und ein Isothiocyanat in abs. MeCN 3 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend am HV entfernt (siehe. Abb. 27). Einen ähnlichen Syntheseweg haben bereits 2008 *Miyabe et al.* beschrieben.^[152]

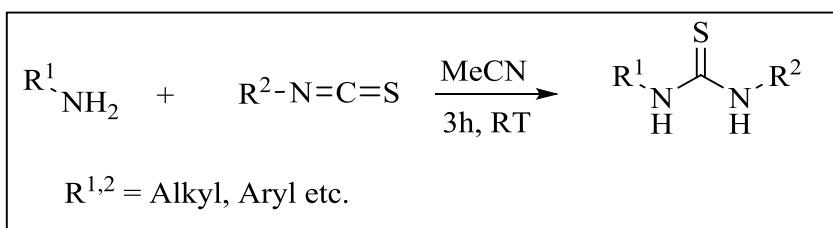


Abb. 27: Allgemeiner Syntheseweg von Kong et al.^[151]

Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die von Koketsu et al.^[153] die die jeweiligen Cyanamide mit LiAlHSH in Anwesenheit von HCl (1 N) in abs. Diethylether umsetzen (Abb. 28).

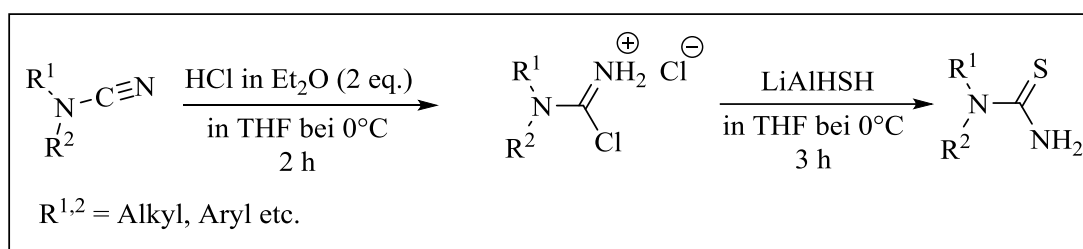


Abb. 28: Syntheseweg nach Koketsu et al.^[153]

Bei Synthesemethode von Huang et al.^[154] werden die jeweiligen primären Amine in Gegenwart von Pyridin mit Phosgen als Schwefelquelle umgesetzt um einen disubstituierten Thioharnstoff zu erhalten (siehe Abb. 29).

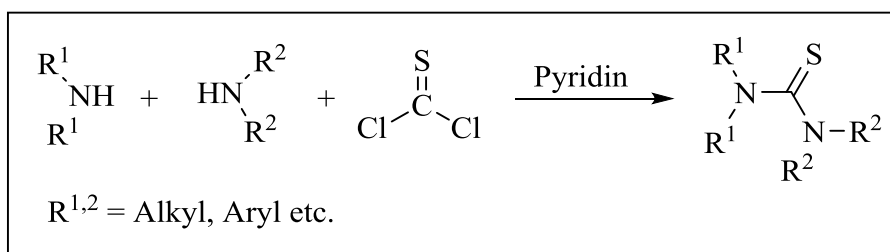


Abb. 29: Syntheseweg von Huang et al.^[154]

1.5.3 Thioharnstoff in der Organokatalyse

In den letzten Jahrzehnten haben Katalysatoren, die auf Übergangsmetallen basieren, viel Aufmerksamkeit und intensive Forschung erhalten, da sie viele organische Transformationen katalysieren können.^[155] Viele Enzyme haben sowohl katalytische Eigenschaften in biologischen als auch in organischen Transformationen. Jedoch sind einige dieser metallenthaltenen Katalysatoren giftig und teuer, was sie für viele Anwendungsgebiete wie in

der Medizin unbrauchbar macht. Hinzu kommt, dass diese Katalysatoren wenig selektiv sind und nur eine geringe Thermostabilität aufweisen. Später wurden Organokatalysatoren, die auf kleinen organischen Molekülen basieren und keine an der Katalyse beteiligten anorganischen Bestandteile haben, ein neues populäres Forschungsgebiet.^[156] Diese Katalysatoren lassen sich in drei Klassen aufteilen. Zur Klasse I gehören Biomoleküle wie z.B. Prolin, Alkaloide und einige Oligopeptide.^[157] Die Thioharnstoffe gehören zur zweiten Klasse, die Katalysatoren enthält, die Wasserstoff-Brückenbindungen ausbilden.^[158] Die Thioharnstoffe bzw. bestimmte Derivate sind für die Organokatalyse neue vielversprechende Katalysatoren in diesem Forschungsgebiet. Zur dritten Klasse gehören die Triazolium-Salze.

Wegen ihrer Eigenschaft mittels Wasserstoffbindungen zwischen sich und dem umzusetzenden Substrat zu interagieren, sind diese Moleküle sehr gefragt. Die Gründe für diese prägnante Steigerung des Interesses an Thioharnstoffen sind nicht nur auf die Wasserstoff-Bindungen zurückzuführen. Die Synthesen sind (wie bereits in Kap.1.5.2 dargestellt) sehr einfach und günstig in der Ausführung. Es ist keine Schutzgasatmosphäre nötig und sie sind nicht wasserempfindlich. Sie können monatelang bei Raumtemperatur gelagert und nach der Katalyse wieder recycelt werden. Es wird nur wenig zu Katalyse-Zwecken benötigt, um einen Reaktionszyklus zu propangieren. Der wichtigste Punkt ist jedoch, dass sie metallfrei und ungiftig sind.^[159]

Bereits zu Anfang der 1970er Jahren wurde von *Coiro et al.* das Molekül *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff dargestellt und seine Eigenschaft zur Bildung von intermolekularen doppelten Wasserstoffbindungen untersucht (siehe Abb. 30). Erst später wurden auch Thioharnstoffe untersucht.^[160]

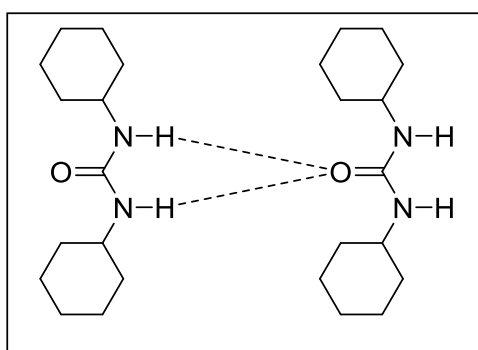


Abb. 30: *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff von *Coiro et al.*^[160]

Kelly et al. und *Etter et al.* waren einige der Gruppen, die mit diesen (Thio)harnstoffen im Hinblick auf Katalyse-Eigenschaften experimentierten. Laut ihren Recherchen kann der

Katalysator sowohl die organischen Komponenten erkennen als auch wie bekannte Säure-Katalysatoren aktivieren.^[161]

Eine der bemerkenswertesten Arbeiten zu diesem Thema kam aus der Arbeitsgruppe *Jacobsen*.^[162] Sie entwickelte eine ganze Reihe an chiralen Schiff-Base-(Thio)harnstoffen, welche sich als vielseitig einsetzbare und effektive Organokatalysatoren für asymmetrische Synthesen erwiesen. Einer von diesen enantioselektiven Thioharnstoff-Katalysatoren (siehe Abb. 31) konnte erfolgreich bei *Strecker*- und *Mannich*-Reaktionen angewendet werden (1998).^[155]

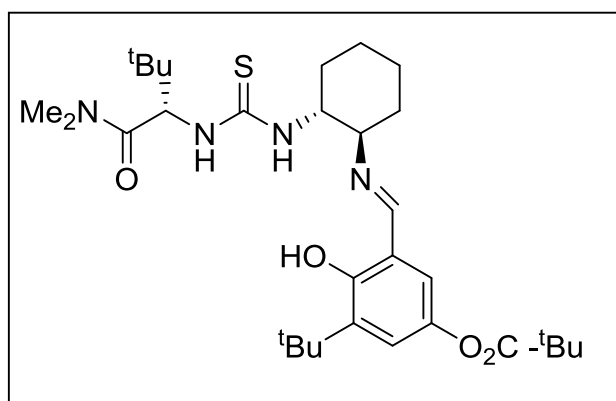


Abb. 31: Jacobsens Schiff-Base-Thioharnstoff-Katalysator^[155]

Seit 2001 wurde das Konzept der Thioharnstoffe von vielen Forschungsgruppen aufgegriffen und es wurden verschiedene achirale und chirale mono- oder difunktionale Derivate synthetisiert. Während des katalytischen Prozesses können die (Thio)harnstoff-Derivate doppelte Wasserstoffbindungen eingehen, um mit den jeweiligen Substraten (Carbonyle, Nitrile, Imine etc.), die sich wie schwache Lewis Säuren verhalten, zu interagieren.^[163] Wenn die funktionelle Gruppe der Thioharnstoffe stark elektronenziehende Gruppen wie z.B. 3,5-Bis(trifluoromethyl) oder Perfluorooctyl besitzen, kann die katalytische Aktivität deutlich ansteigen. Beinhaltet der Thioharnstoff noch weitere funktionelle Gruppen, können Wasserstoff-Akzeptor-Gruppen aktiviert werden, während die zusätzlichen funktionellen Gruppen einige enantioselektive Transformationen begünstigen.^[155]

Kapitel 2: Zielsetzung und Gliederung

Kapitel 2: Zielsetzung und Gliederung

Die Synthese und Charakterisierung von Kupfer-Komplexen mit S/N-Donorliganden sind wichtige Aspekte in der biochemischen Forschung. Unser Ziel ist es Kupfer-Komplexe mit asymmetrischen Thioharnstoff-Derivaten zu synthetisieren und zu charakterisieren. Aufgrund ihrer Koordinationschemie sind Thioharnstoffe vielfältig einsetzbar. Sie können sowohl über den Stickstoff als auch über den Schwefel Metallatome koordinieren. Durch diese Kupfer-Komplexe sollen Erkenntnisse zum besseren Verständnis von Kupfer und Schwefel beinhaltenden Komplexen und damit neue Mosaikbausteine für die Modellierung der biologischen Vorbilder erhalten werden.

Im ersten Teil der Doktorarbeit werden die Thioharnstoff-Derivate hinsichtlich ihrer Synthese und Charakterisierung untersucht. Ein Aspekt ist es den Einfluss der Wasserstoff-Brückenbindungen auf die Komplexe und Liganden zu untersuchen. Außerdem werden theoretische Berechnungen (DFT) durchgeführt, um die Aussagekraft dieser Methode hinsichtlich der Übertragbarkeit der berechneten Strukturen auf reale Moleküle, in diesem Fall der Thioharnstoff-Derivate, zu prüfen. Mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und DFT-Berechnungen sollen die verschiedenen Bindungsmotive der Wasserstoff-Brückenbindungen, die diese Derivate einnehmen können, untersucht und charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sollen durch weitere spektroskopische und elektrochemische Methoden, wie z.B. UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, vervollständigt werden.

Der Diskussionsteil dieser Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel. Im ersten Teil liegt der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von Thioharnstoff-Derivaten, die im folgenden Kapitel als Liganden für Kupfer-Komplexe verwendet werden sollen, sowie deren Einteilung in die verschiedenen Bindungsmotive basierend auf ihrer Verknüpfung durch Wasserstoff-Brücken. Im zweiten Teil erfolgt die Synthese und Charakterisierung der Komplexe, sowie deren Vergleich mit bereits bekannten Komplexen.

Kapitel 3: Thioharnstoffe als Liganden

3.1 Synthetische Aspekte und Motivation

3.1.1 Allgemeine Synthese

Es gibt verschiedene Ansätze^[151–154] in der Synthese von asymmetrisch substituierten Thioharnstoffen. In dieser Arbeit wurde der Ansatz aus der Arbeit von *Kong et al.*^[151] aufgegriffen. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung eines primärenamins mit dem jeweiligen Isothiocyanat. *Kong et al.* führten die Synthesen bei RT im Verhältnis 1:1 mit einer Reaktionszeit von 3h in abs. MeCN durch. Eine bessere Reinigung des Produktes konnte durch einen Unterschuss des Isothiocyanates erreicht werden. Das Verfahren führt mit kurzen Reaktionszeiten zu guten Ausbeuten. Für die Arbeitsgruppe *Kong et al.* war der Thioharnstoff nur eine Vorstufe zu verschiedenen 1,3,5-Triazinen, die z.B. als Antitumormittel Verwendung finden.^[164] In dieser Arbeit dienen asymmetrische Thioharnstoffe als Liganden für Kupfer-Komplexe. In Kapitel 2 wurde bereits das Ziel beschrieben, ein Modell für das Cu_A-Zentrum zu finden. Die Liganden sollen die strukturellen und elektronischen Anforderungen des biologischen Vorbildes erfüllen. Sie besitzen sowohl Schwefel- als auch Stickstoff-Funktionen um die Koordinationssphäre von Cu_A nachzubilden. Isothiocyanate haben als Liganden ihren festen Platz in der Komplexchemie. Als Ausgangsverbindungen dienen in dieser Arbeit das Phenylisothiocyanat, da es sich aufgrund seines aromatischen Ringes und der damit verbundenen Fähigkeit der Ladungsdelokalisation und der verbundenen Stabilisierung von Komplexen gut eignet und das 3-(Methylthio)propylisothiocyanat, das aufgrund seines aliphatischen Aufbaus deutlich flexibler auf geometrische Änderungen reagieren kann und bereits eine Thioethergruppe beinhaltet. Damit erfüllt dieses bereits einige biomimetische Aspekte durch die Modellierung eines Methionin ähnlichen Restes. Im Verlauf dieser Arbeit wurden fünf verschiedene primäre Amine zur Synthese der Liganden herangezogen. Diese wurden nach literaturbekannten Synthesemethoden oder analog zu diesen hergestellt (siehe Kap. 6.4.1) oder käuflich erworben. Im folgenden Kapitel werden die Liganden aufgrund ihrer Funktionalitäten kategorisiert und verglichen. Einige dieser Liganden wurden im Rahmen der von mir betreuten Bachelorarbeit von Maïke Amen synthetisiert. Aufgrund weiterführender Erkenntnisse und Arbeiten zu diesen Liganden werden die Ergebnisse hier noch einmal diskutiert.^[165]

3.1.2 Synthetischer Aspekte bei der Darstellung von **L1**, **L4** und **L8**

Diese Liganden wurden durch Umsetzungen mit dem primären Amin 2-(*tert*-Butylthio)anilin **A1** und den jeweiligen Isothiocyanaten (Phenyl-, 3-(Methylthio)propyl-*p*-phenyl-diisothiocynat) und hergestellt. Dieses aromatische Amin mit einer Thioether-Funktion wurde gewählt um eine Asymmetrie des Liganden nach der Reaktion mit PhNCS zu erhalten. Außerdem sollte es möglich sein, die *tert*-Butyl-Gruppe des Thioethers abzuspalten, um eine Thiolat-Funktion zu schaffen, die ebenso wie der Thioether selbst als eine weitere Koordinationsstelle für Metalle fungieren kann.^[166] **L1** und **L4** konnten in Form farbloser kristalliner Feststoffe gewonnen werden. Die Analyse der Einkristall-Röntgenstrukturen erfolgt in Kap. 3.3. **L8** konnte als ein hellgelber Feststoff gewonnen werden, jedoch kein taugliches Material für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. In Abb. 32 sind die Liganden zu sehen, die in diesem Kapitel miteinander verglichen werden.

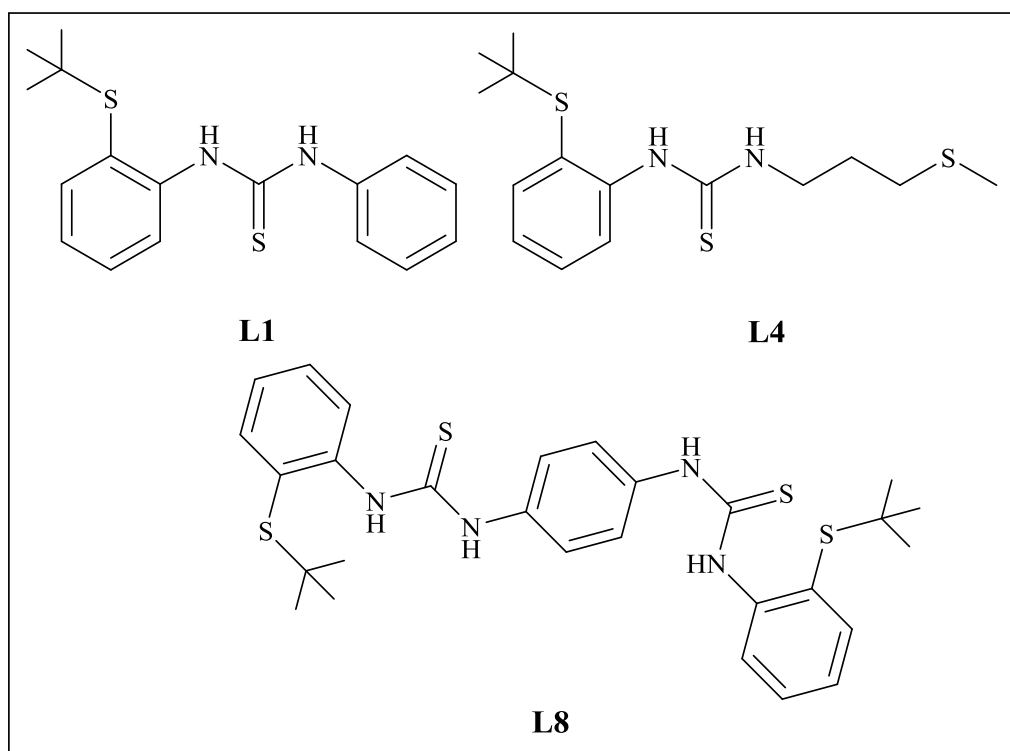


Abb. 32: Darstellung der Liganden L1, L4 und L8

Die Liganden werden nach der allgemeinen Syntheseroute hergestellt, unterscheiden sich jedoch in der Art der Aufarbeitung voneinander. Während **L1** und **L8**, mit 75 % und 68 % Ausbeute, bereits beim Entfernen des Lösungsmittels MeCN ausfallen, entsteht bei **L4** zunächst ein gelbliches hochviskoses Öl. Wenn man das Öl mit Petrolether (60-95°C) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur rührt, fällt ein kristalliner Feststoff aus (58 % Ausbeute). Die beste

Ausbeute konnte bei **L1** erzielt werden mit fast 75%. Die Molekülstrukturen aller Liganden wurden mittels NMR, Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestätigt. Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren zeigte sich, dass das Signal bei etwa 180 ppm dem quartären Kohlenstoff in der Thioharnstoff-Gruppe zugeordnet werden kann. Es ist quasi ein „Marker“ um zu erkennen, ob das Produkt entstanden ist oder nicht.

3.1.3 Synthetischer Aspekte bei der Darstellung von **L2** und **L7**

Diese Liganden wurden durch Umsetzungen von 2-((2-Aminoethyl)thio)-N,N-dimethylethan-1-amin **A2** mit Phenyl- oder 3-(Methylthio)propylisothiocyanat hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um ein aliphatisches System mit einer Thioether-Gruppe und einer zusätzlichen Amin-Funktion am Ende der Seitenkette. In Abb. 33 sind die beiden Liganden **L2** und **L7** dargestellt.

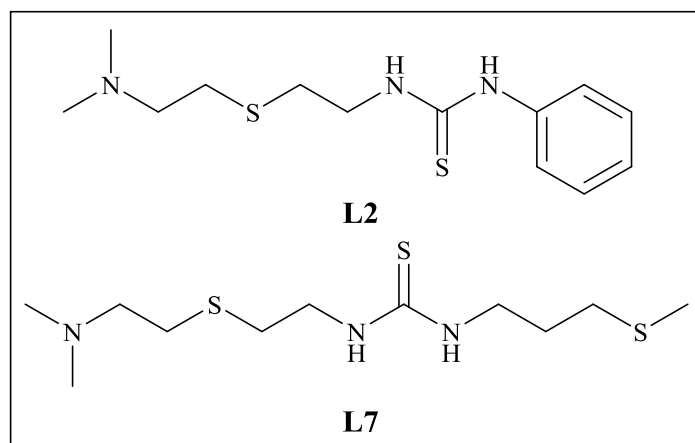


Abb. 33: Darstellung der Liganden **L2** und **L7**

L2 besitzt ebenso wie **L4** eine aliphatische Seitenkette mit einer Thioether-Funktion, nur stammt diese bei **L2** aus dem Amin und nicht wie bei **L4** vom Isothiocyanat. Des Weiteren beinhaltet die Seitenkette eine zusätzliche permethylierte Amin-Funktion an deren Ende. Bei dem Liganden **L7** handelt es sich um ein rein aliphatisches System, deren Thioharnstoff-Gruppe an zwei unterschiedlich langen Seitenketten gebunden ist, die beide eine Thioether-Funktion beinhalten. Die zusätzlichen Thioether-Funktionen können neben dem Thioharnstoff-Schwefel als zusätzliche Koordinationsstellen für Metalle und somit im Hinblick auf das biologische Vorbild Cu_A als verbrückende Schwefel-Atome dienen. Diese Liganden werden analog zu den anderen hergestellt, jedoch gestaltet sich ihre Aufarbeitung aufwendiger als bei den in Kap. 3.1.2 beschriebenen Liganden. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt worden ist, verbleibt ein gelblich-braunes Öl. Versuche, das Produkt aus verschiedenen Lösungsmitteln zu

fällen, blieben erfolglos. **L2** wurde daraufhin in DCM aufgenommen, mit H₂O gewaschen und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet (Ausbeute: 63 %). Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels entstandene Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen. Eine analoge Aufreinigung bei **L7** führte nicht zu einem sauberen Produkt. Bislang konnte kein reines Produkt isoliert werden (87 % Ausbeute mit geringfügigen Verunreinigungen). Im Rahmen der Doktorarbeit ist es nicht möglich gewesen, von diesen Verbindungen röntgenkristallographisch taugliches kristallines Material zu erhalten.

3.1.4 Synthetischer Aspekte bei der Darstellung von **L3** und **L6**

Die Liganden **L3** und **L6** wurden durch Umsetzungen von 2-((Pyridin-2-ylmethyl)thio)anilin **A4** mit Phenyl- oder 3-(Methylthio)propylisothiocyanat hergestellt. Die Amin-Funktion ist über einen Ethylenspacer mit einer Thioether-Funktion verbrückt, an der eine 2-Methylpyridin-Gruppe gebunden ist. In Abb. 34 sind die Liganden dargestellt.

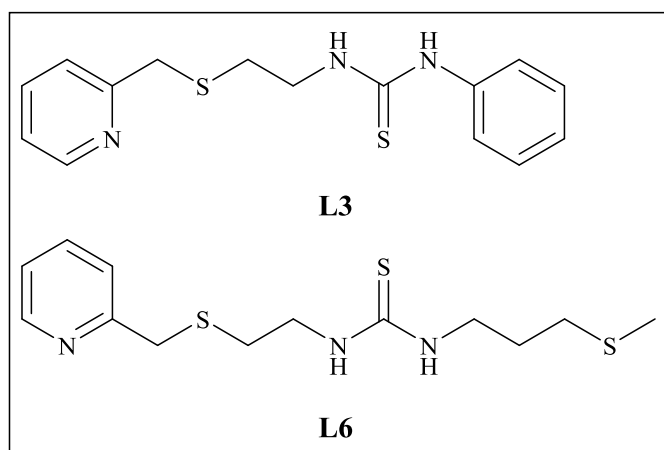


Abb. 34: Darstellung der Liganden L3 und L6

Der Thioether und der Stickstoff am Pyridin sind weitere mögliche Koordinationsstellen für die Anbindung von Metallen. Da bei dem biologischen Vorbild ebenfalls N-Donor-Funktionen am Kupfer koordiniert sind, könnte mit diesem Liganden eine intramolekulare Anbindung einer N-Donor-Funktion in Kupfer-Komplexen möglich sein. Auch in diesem Fall erwiesen sich die Aufarbeitungen der, analog hergestellten, Liganden komplexer als es z.B. bei **L1** der Fall gewesen ist. Der Ligand **L3** konnte, analog zu **L4**, mit Petrolether aus dem nahezu farblosen Öl erhalten werden (76 % Ausbeute). Die Isolierung von **L6** war auf diesem Wege nicht möglich, jedoch konnte der Feststoff durch Umkristallisieren in wenig MeOH im Eisbad erhalten werden

(60 % Ausbeute). Wie bei den anderen Liganden sind die Ausbeuten bei den Umsetzungen mit PhNCS deutlich höher als mit dem aliphatischen Isothiocyanat.

3.1.5 Synthetischer Aspekte bei der Darstellung von **L5** und **L9**

Diese Liganden wurden durch Umsetzungen von 2-((Pyridin-2-ylmethyl)thio)ethan-1-amin **A3** mit Phenyl- oder 3-(Methylthio)propylisothiocyanat hergestellt. Dieses Amin besitzt Ähnlichkeit zu **A4**. Im Gegensatz zu dem Ethylen-Spacer, der dort die Aminfunktion mit dem Thioether verbindet, ist hier ein zusätzlicher Phenylring eingebaut. In Abb. 35 sind die beiden Liganden **L5** und **L9** dargestellt.

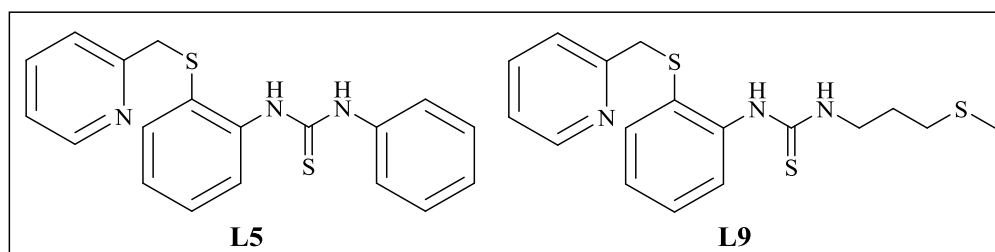


Abb. 35: Darstellung der Liganden **L5 und **L9****

Der Ligand **L5** beinhaltet drei Phenylgruppen. **L9** dagegen ist mit der Thioether-Seitenkette deutlich flexibler in seinem Aufbau. Beide Liganden konnten als gelbliche Feststoffe in guten Ausbeuten (94 % **L5**; 63 % **L9**) isoliert werden. **L5** konnte mit kaltem Diethylether und **L9**, in wenig Aceton gelöst und mit Petrolether (30-70°C) ausgefällt werden. Von beiden Liganden konnte kein verwertbares kristallines Material erhalten werden.

3.1.6 Fazit

Alle Thioharnstoff-Liganden lassen sich relativ unkompliziert und in guten Ausbeuten synthetisieren. Sie sind, abgesehen von **L7**, das bisher nur als bernsteinfarbenes Öl erhalten werden konnte, farblose bis gelbliche Feststoffe. Die Schwefel-Funktion der Thioharnstoff-Gruppe, sowie Thioether- und N-Donor-Funktionen, bieten sich bei der Umsetzung mit Metallsalzen, wie z.B. CuBr₂, als Koordinationsstellen für das Kupfer an. Die verschiedenen funktionellen Gruppen können eine Vielzahl an Strukturvariationen für Komplexe ermöglichen.

3.2 Konformere der Liganden

3.2.1 Kurze Einführung

In Bezug auf die NH-Protonen der Thioharnstoff-Gruppe sind vier verschiedene Konformationen möglich. In dem folgenden Kapitel 3.2.2 wurde mittels DFT (**Dichte-Funktional-Theorie**) berechnet, welche Konformationen die energetisch stabilsten bei den jeweiligen Liganden sind. In Kapitel 3.2.3 werden die Berechnungen mit den experimentell bestimmten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen verglichen und analysiert. In Abb. 36 sind die vier möglichen Konformationen an der funktionellen Gruppe des Thioharnstoffes dargestellt.

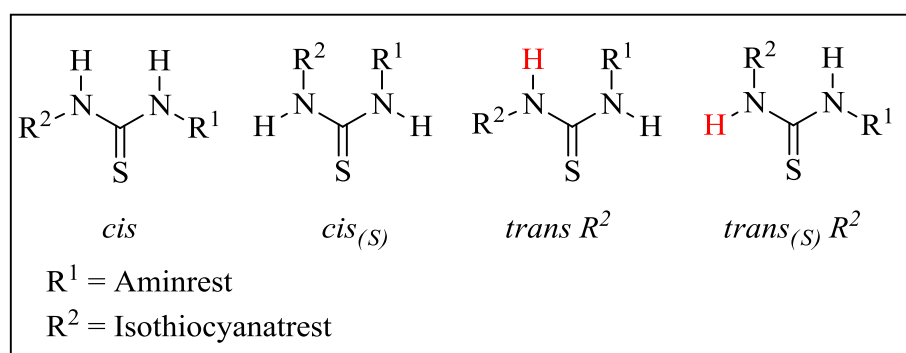


Abb. 36: Konformationen der NH-Protonen

Die Konformation *cis* beinhaltet zwei Wasserstoff-Atome, die zur gleichen Seite und entgegen der Richtung der C-S-Bindung ($\text{S} \rightarrow \text{C}$) ausgerichtet sind und die Konformation *cis*_(S) beinhaltet die Ausrichtung in Richtung der Bindung ($\text{C} \rightarrow \text{S}$) (siehe Abb. 33). Die Konformation *trans* R^2 bezieht sich auf *trans*-ständige Wasserstoffe. An der NH-Funktion des Isothiocyanat-Restes R^2 ist der Wasserstoff entgegen der Richtung der C-S-Bindung ($\text{S} \rightarrow \text{C}$) und die Konformation *trans*_(S) R^2 ist der gegensätzliche Fall mit Ausrichtung dieser NH-Protonen in Richtung der C-S-Bindung ($\text{C} \rightarrow \text{S}$).

3.2.2 Visualisierung der durch DFT ermittelten energetisch stabilsten Konformere der Thioharnstoffe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der DFT-Rechnungen für die Liganden **L1-L9** mit den jeweiligen energetisch stabilsten Konformere aufgezeigt. Die Rechnungen wurden mit dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311+G(d) und dem Hybrid-Funktional rTPSSH^[167] durchgeführt. Die

Anfangsgeometrien wurden durch ChemDraw erzeugt. Die Berechnungen wurden für die Moleküle im Vakuum durchgeführt und die berechneten IR-Spektren zeigen keine negativen Frequenzen zur Sicherstellung eines lokalen Minimums.

Für den Liganden **L1** ist die berechnete energetisch günstigste Konstellation die mit der *trans R*²-Stellung (siehe Abb. 37). Die Bindungslängen der Thioharnstoff-Gruppe betragen ca. 1.67 Å für C1-S1 und 1.36 und 1.38 Å für N1-C1 und N2-C1. Der trigonal planare Kern des Liganden liegt leicht verzerrt vor. Die Winkel nehmen nicht die ideal-typische Größe von jeweils 120° ein (N2-C1-N1 = 114.57°; S1-C1-N2 = 118.91° und S1-C1-N1 = 126.39°). Weitere strukturelle Daten sind im Anhang zu finden.

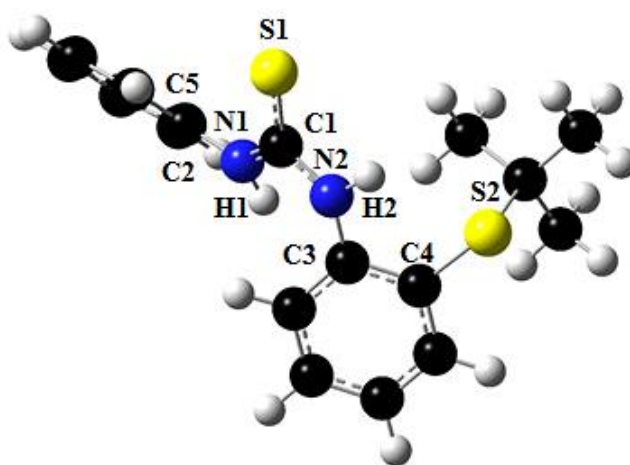


Abb. 37: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans R*²) von **L1**

Bei der Konformation *cis*_(S) ist die Thiol-Form energetisch günstiger als die vorgegebene Thion-Form. Die Energie dieser Konformation konnte aus diesem Grund nicht ermittelt werden. Bei den Energieniveaus handelt es sich um berechnete Werte, die jedoch nicht mit denen der anderer Liganden verglichen werden können ohne den BSSE (Basis Set Superposition Error) mit einzubeziehen. Um die Stabilität der Konformationen des gleichen Liganden untereinander zu vergleichen, werden die Energiedifferenzen zu dem jeweiligen stabilsten Konformer betrachtet. In diesem Fall ist die durch reine DFT-Berechnung ermittelte stabilste Konformation *trans R*². Die *cis*-Stellung der Wasserstoffe ist die energetisch ungünstigste Variante, davon abgesehen, dass die *cis*_(S)-Stellung nicht als solche zu berechnen war. Insgesamt ist die Energiedifferenz zwischen der stabilsten Form und den anderen Konformeren relativ groß. Die Energiewerte für **L1** sind in Tab. 3 zu festgehalten.

Tab. 3: Energiewerte der Konformere von **L1**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans R</i> ²
<i>cis</i>	-4111579.8	34.7
<i>trans</i> _(S) <i>R</i> ²	-4111593.7	20.8
<i>trans R</i> ²	-4111614.5	---

Als Ausgangsstruktur dient immer eine Struktur bei der die NH-Protonen in einer Ebene mit der Thioharnstoff-Gruppe liegen. Durch den Einfluss der Substituenten an den Stickstoff-Atomen ist dies jedoch nicht immer gegeben. Die beiden NH-Wasserstoffe ragen hier beide in Richtung der *tert*-Butylthio-Gruppe aus der Ebene heraus (Abstand von der SCN₂-Ebene: 0.272 Å (H1); 0.291 Å (H2)). Um die Vorhersagbarkeit der Konformationen mittels DFT zu untersuchen, werden diese Daten mit denen aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen in Kap. 3.2.3 verglichen und analysiert.

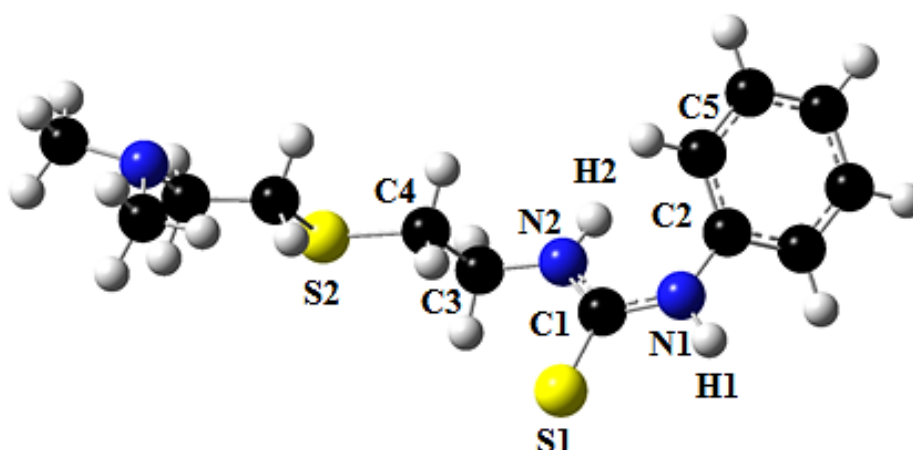


Abb. 38: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans*_(S) *R*²) von **L2**

Im Gegensatz zu **L1** ist für den Liganden **L2** die *trans*_(S) *R*²-Stellung die berechnete energetisch günstigste Konstellation mit -3856618.0 kJ/mol (siehe Abb. 38). Der trigonal-planare Kern des Liganden liegt leicht verzerrt vor (N2-C1-N1=116.27°; S1-C1-N1=119.63° und S1-C1-N2=124.08°), ähnlich zu dem Kern von **L1**, abgesehen davon, dass die Winkel von S1-C1-N1 und S1-C1-N2 vertauscht sind. Weitere strukturelle Daten sind im Anhang zu finden. Da es sich bei **L1** und **L2** um zwei verschiedene Amin-Reste handelt, ist noch kein Muster erkennbar, wie die Konformation der NH-Protonen durch die Substituenten an N1 und N2 beeinflusst

werden. Die Energiewerte von **L1** und die Energiedifferenz zu den weniger günstigen Konformeren sind zum Vergleich in Tab. 4 festgehalten.

Tab. 4: Energiewerte der Konformere von **L2**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans</i> _(S) <i>R</i>
<i>cis</i>	-3856596.9	21.1
<i>cis</i> _(S)	-3856601.3	16.7
<i>trans</i> _(S) <i>R</i> ²	-3856618.0	---
<i>trans</i> <i>R</i> ²	-3856601.7	16.3

Beim Vergleich der Energiedifferenzen zeigt sich, dass die *cis*-Stellung die instabilste für diesen Liganden ist, jedoch sind die Energiedifferenzen zwischen dem *trans*_(S) *R*²-Konformer und den anderen Konformeren nicht so groß wie bei **L1**. Die Wasserstoffe orientieren sich bei diesem Konformer nur geringfügig oberhalb der Thioharnstoff-Ebene in Richtung der Thioether-Gruppe (Abstand von der SCN₂-Ebene: 0.180 Å (H1); 0.104 Å (H2)). Da von **L2** kein verwendbares kristallines Material gewonnen werden konnte, kann es nicht in Kapitel 3.2.3 zum Vergleich herangezogen werden.

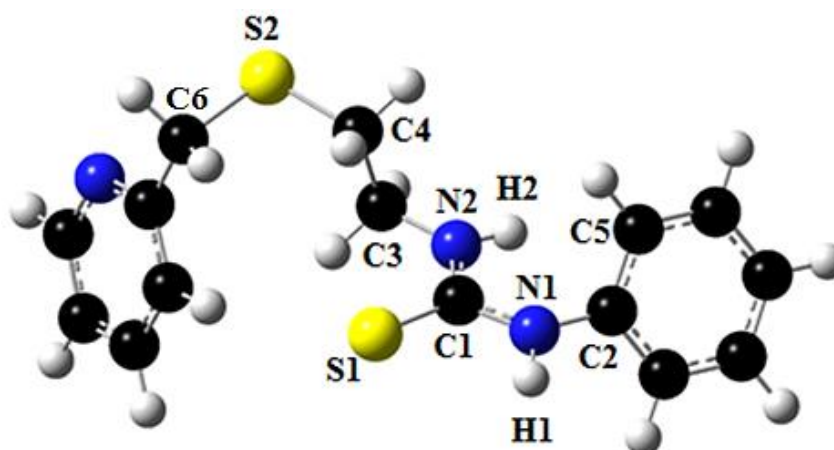


Abb. 39: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans*_(S) *R*²) von **L3**

Analog zu **L2** ist bei **L3** die *trans*_(S) *R*²-Konformation die energetisch stabilste Konformation der NH-Protonen (-4050485.5 kJ/mol). Der Phenylring ist entgegen der C→S-Bindung orientiert und die Thioether-Funktion positioniert sich oberhalb der SCN₂-Ebene. Der über eine Methyl-Gruppe daran gebundene Pyridin-Ring orientiert sich wieder näher an die Thioharnstoff-Funktion (C4-S2-C6=101.97°). Die Thioharnstoff-Funktion selbst nimmt eine

verzerrt trigonal-planare Struktur an ($S1-C1-N2 = 124.25^\circ$; $N1-C1-N2 = 116.54^\circ$ und $S1-C1-N1 = 119.18^\circ$). Weitere strukturelle Daten sind im Anhang dargestellt. Eine weitere Gemeinsamkeit zu den bisherigen Ergebnissen und **L3** ist, dass die *cis*-Konformation die energetisch instabilste Form ist. Die Differenz zum nächstmöglichen stabilen Konformer *cis*_(S) beträgt 18.5 kJ/mol, womit *trans*_(S) *R*² mit Abstand das stabilste Konformer ist. In Tab. 5 sind die Energien für die Konformere von **L3** dargestellt.

Tab. 5: Energiewerte der Konformere von **L3**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans</i> _(S) <i>R</i>
<i>cis</i>	-4050454.3	31.2
<i>cis</i> _(S)	-4050467.0	18.5
<i>trans</i> _(S) <i>R</i> ²	-4050485.5	---
<i>trans</i> <i>R</i> ²	-4050461.8	23.7

Die Ergebnisse dieser Berechnung hinsichtlich der Position der Wasserstoffe zeigen, dass H2 nahezu in der SCN₂-Ebene liegt (0.077 Å). H1 ragt geringfügig stärker aus der Ebene heraus (0.178 Å). Um die Vorhersagbarkeit mittels DFT zu untersuchen, werden die Ergebnisse der DFT-Rechnung von **L3** mit denen aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen in Kap. 3.2.3 verglichen und analysiert.

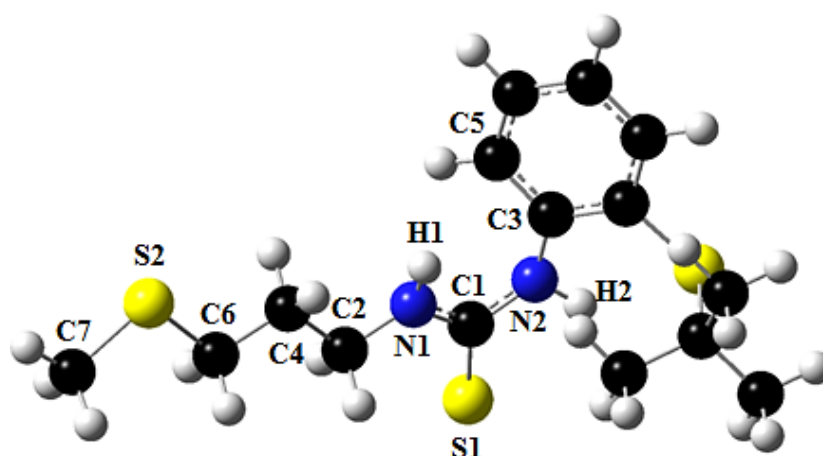


Abb. 40: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans* *R*²) von **L4**

Der Ligand **L4** besteht aus derselben *tert*-Butylthiophenyl-Gruppe wie **L1**, jedoch besitzt er eine aliphatische Thioether-Gruppe anstelle des zweiten Phenyl-Ringes. Das Ergebnis der

Geometrieoptimierung mittels DFT zeigt als energetisch günstigste Konformation *trans R*² (siehe Abb. 40) analog zu **L1**. Die Atome der Thioharnstoff-Gruppe (außer die Wasserstoffe) liegen zusammen mit der aliphatischen Seitenkette in einer Ebene. Der Phenylring ist entgegen der C→S-Bindung orientiert. Der trigonal planare Kern des Liganden liegt leicht verzerrt vor. Wie bereits bei **L1**, ist auch in diesem Fall der größte Winkel S1-C1-N1 mit 123.39°. In **L4** nähert sich das System jedoch der idealen trigonal planaren Koordination stärker an als bei **L1**. Diese Ergebnisse, die nur auf theoretischen Berechnungen beruhen, belegen, dass der Einfluss auf die Konformationen größtenteils von den jeweiligen Amin-Resten ausgehen, da bei **L1** und **L4** mit unterschiedlichen Isothiocyanat-Resten, aber gleichen Amin-Gruppen dieselbe Konformation der NH-Wasserstoffe bevorzugt wird. Weitere strukturelle Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

In Tab. 6 sind die Energien der Konformere von **L4** dargestellt. Um die Stabilität der Konformationen des gleichen Liganden untereinander zu vergleichen, werden die Energiedifferenzen zu dem jeweiligen stabilsten Konformer betrachtet. Dabei wird deutlich, dass die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Konformeren verschieden stark ausgeprägt ist. Die *cis*-Stellung der Wasserstoffe ist auch in diesem Fall die energetisch ungünstigste Variante. Im Gegensatz zu **L1** konnte die *cis*_(S)-Konformation hier berechnet werden. Neben der *cis*-Konformation ist sie jedoch eine der instabileren Formen. Die Differenz zwischen den beiden *trans*-Konformationen ist mit 4.9 kJ/mol relativ gering und auf jeden Fall deutlich geringer als es bei **L1** mit 20.8 kJ/mol der Fall ist.

Tab. 6: Energiewerte der Konformere von **L4**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans R</i> ²
<i>cis</i>	-4963284.5	34.1
<i>cis</i> _(S)	-4963303.7	14.9
<i>trans</i> _(S) <i>R</i> ²	-4963313.7	4.9
<i>trans R</i>²	-4963318.6	---

Bei den bisher untersuchten Liganden lagen die Wasserstoffe niemals perfekt zusammen mit der Thioharnstoff-Gruppe in einer Ebene, wovon bei den Berechnungen als Ausgangsstruktur ausgegangen wird. Jedoch ist der Abstand zu der Ebene abgesehen von **L1** und **L4** relativ gering (Abstand von der SCN₂-Ebene bei **L4**: 0.244 Å (H1); 0.267 Å (H2)). Von **L4** existiert eine

Einkristall-Röntgenstruktur, die zur Überprüfung der Vorhersagbarkeit mittels DFT herangezogen wird (siehe Kap. 3.2.3).

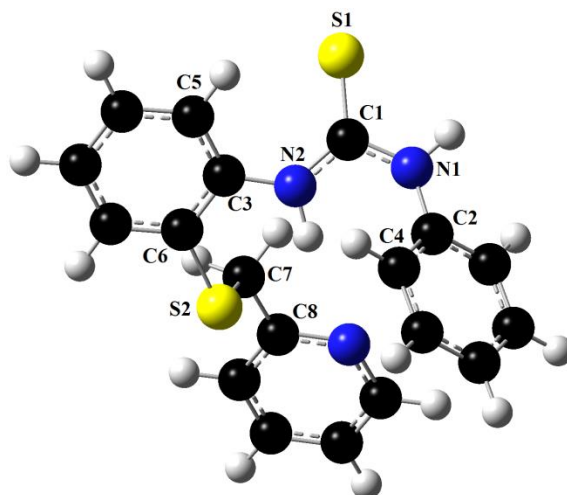


Abb. 41: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers ($trans_{(s)} R^2$) von **L5**

Der Ligand besteht aus zwei direkt an N1 und N2 gebundenen Phenyl-Ringen, von denen letzterer einer Substitution mit 2-Thiopyridin in *ortho*-Stellung besitzt. Die unmittelbare Nähe eines NH-Protons zur Thioether-Funktion mit einem Abstand von 2.427 Å, was im Bereich einer Wasserstoffbrücken-Bindung liegt, führt dazu, dass H2 mit 0.301 Å im Vergleich zu den anderen Wasserstoffen der bisherigen Liganden sehr stark aus der Thioharnstoff-Ebene herausgehoben wird. Der andere Wasserstoff H1 liegt weiter entfernt von der Thioether-Funktion und wird nicht so stark von ihr beeinflusst. Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine deutlich Tendenz dazu, dass *trans*-ständige Konformere nach den DFT-Berechnungen stabiler sind als *cis*-ständige. Auch bei **L5** ist das $trans_{(s)} R^2$ -Konformer (siehe Abb. 41), die stabilere Konformation. Die Differenz zwischen den beiden *trans*-Konformeren ist sehr gering und unter Berücksichtigung des theoretischen Fehlers nicht als signifikant zu bezeichnen. Ein Vergleich zu den *cis*-Konformeren ist jedoch nicht möglich gewesen, da hier kein Minimum auf der Potentialhyperfläche erreicht werden konnte. Die Rechnungen wurden nicht mit den gewünschten Konformationen abgeschlossen oder konvergierten zu $trans R^2$. Obwohl deutlich geworden ist, dass die Wahl des stabilsten Konformers hauptsächlich davon abhängig ist, welche weiteren funktionellen Gruppen am Amin-Rest gebunden sind, lässt sich noch kein konkretes Muster ableiten. Da bei **L5** die *cis*-Konformere nicht zu berechnen waren, kann man durch diesen Liganden keine weiterführenden Erkenntnisse hinsichtlich der bevorzugten stabileren Konformation gewonnen werden. In Tab. 7 sind die Energiewerte der berechneten Konformere von **L5** verzeichnet.

Tab. 7: Energiewerte der Konformere von **L5**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans</i> _(s) <i>R</i> ²
<i>trans</i> _(s) <i>R</i> ²	-4408669.4	---
<i>trans</i> <i>R</i> ²	-4408663.6	5.8

Von diesem Liganden konnte im Rahmen der Arbeit kein kristallines Material erhalten werden, um eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, weshalb es nicht zur näheren Betrachtung in Kap. 3.2.3 verwendet werden kann.

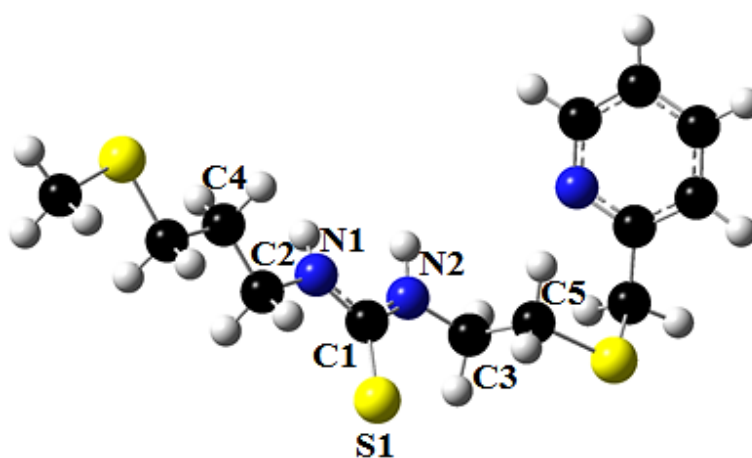


Abb. 42: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*cis*) von **L6**

Der Ligand **L6** ist neben **L1**, **L3** und **L4** einer der Liganden von denen kristallines Material isoliert werden konnte und wird in Kap. 3.2.3 zum Vergleich herangezogen. **L6** besitzt ähnliche Strukturmerkmale wie **L3**, anstelle eines Phenyl-Ringes besitzt er jedoch eine aliphatische Thioether-Funktion. Die unmittelbare Substitution an der Thioharnstoff-Funktion besteht vollständig aus aliphatischen Substituenten und die NH-Protonen H2 (0.204 Å) und H1 (0.261 Å) orientieren sich ober- und unterhalb der SCN₂-Ebene. Die aliphatische Substitution ist bisher nur einseitig aufgetreten. Dieser Ligand ist bisher auch der einzige, dessen geometrieoptimierte Struktur die *cis*-Konformation bevorzugt (siehe Abb. 42). Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass die *trans*_(s) *R*²-Konformation die allgemein favorisierte Anordnung ist bzw. die *trans*-Stellung im Allgemeinen. Ein genauer Vergleich zu der *trans*_(s) *R*²-Konformation ist jedoch nicht möglich, da kein Minimum auf der Potentialhyperfläche in dieser Konformation erreicht werden konnte. Die Berechnung wurde nicht mit der gewünschten Konformation abgeschlossen und konvergierte zu einem stabileren

cis-Konformer. In der geometrieoptimierten Struktur liegt die methylierte Thioether-Seitenkette nahezu in einer Ebene mit der Thioharnstoff-Funktion. Die andere Seitenkette orientiert sich im Winkel von ca. 112° (N2-C3-C5) oberhalb der Thioharnstoff-Ebene. Im Anhang sind einige ausgewählte Strukturmerkmale von **L6** aufgeführt. Abgesehen davon, dass die *trans*_(s) *R*²-Konformation nicht in der angegebenen Form konvergierte, konnten die Energien der übrigen Konformationen berechnet werden. Dabei zeigt sich, dass die *cis*-Konformation nur geringfügig um 3.9 kJ/mol stabiler ist als *trans R*². Die *cis*_(s)-Stellung hingegen ist mit 19.6 kJ/mol Differenz zur stabilsten Form vergleichsweise weniger stabil. In Tab. 8 sind die Energien der Geometrieoptimierungen festgehalten.

Tab. 8: Energiewerte der Konformere von **L6**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>cis</i>
<i>cis</i>	-4902181.1	---
<i>cis</i> _(s)	-4902161.5	19.6
<i>trans R</i> ²	-4902177.2	3.9

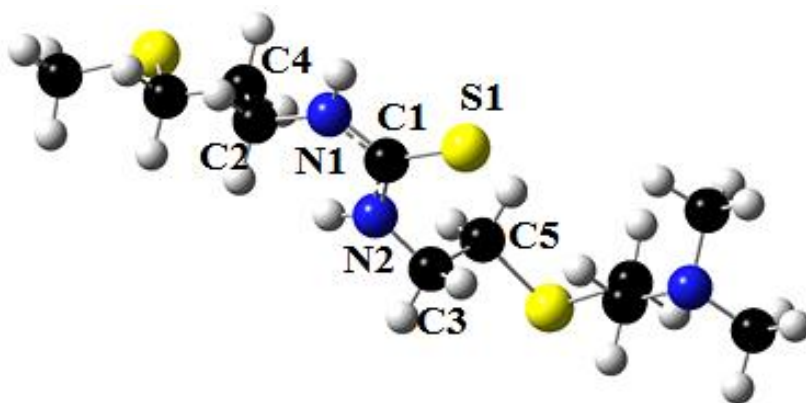


Abb. 43: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans*_(s) *R*²) von **L7**

L7 der einzige rein aliphatische Ligand in dieser Arbeit. Die bisherigen Ergebnisse zeigen kein allgemeingültiges Muster in der Wahl des stabilsten Konformers. Die Überlegung, dass Liganden mit aliphatischen Seitenketten die *cis*-Konformationen bevorzugen, konnte nicht bestätigt werden, da in diesem Fall *trans*_(s) *R*² die stabilste Geometrie ist (Abb. 43). Im Anhang sind ausgewählte Strukturdaten verzeichnet. Im Gegensatz zu den Liganden, die ebenfalls die (Methyl)thioetherpropyl-Gruppe besitzen, liegt bei **L7** diese Seitenkette N1 nicht mit der Thioharnstoff-Gruppe in einer Ebene, sondern liegt ebenso wie der zweite Thioether-Seitenarm an N2 gedreht vor (87.39° und 82.06°). Das NH-Proton H1 liegt nahezu perfekt in der SCN₂-

Ebene (0.009 Å). H2 hingegen liegt mit 0.139 Å Abstand unterhalb der Ebene. In Tab. 9 sind die Energien der verschiedenen Konformere dargestellt. Wie bereits oben erwähnt, ist die Überlegung, dass bei rein aliphatischen Systemen die *cis*-Konformation bevorzugt wird, nicht bestätigt worden. Sie ist nicht einmal die nächstbeste stabile Form ($\Delta E = 10.5$ kJ/mol), sondern die *trans* R^2 -Stellung mit einer Energiedifferenz von 4.5 kJ/mol. Die instabilste Form ist *cis*_(S) mit einer Energiedifferenz von 17.2 kJ/mol. Die Energiedifferenzen sind bei diesem Liganden vergleichsweise klein.

Tab. 9: Energiewerte der Konformere von **L7**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans</i> _(S) R^2
<i>cis</i>	-4708298.4	10.5
<i>cis</i> _(S)	-4708291.7	17.2
<i>trans</i> R^2	-4708304.4	4.5
<i>trans</i> _(S) R^2	-4708308.9	---

Von diesem Liganden, der als hochviskoses bernsteinfarbenedes Öl synthetisiert worden ist, konnte kein kristallines Material gewonnen werden, weshalb er nicht zum Vergleich in Kap. 3.2.3 verwendet werden kann.

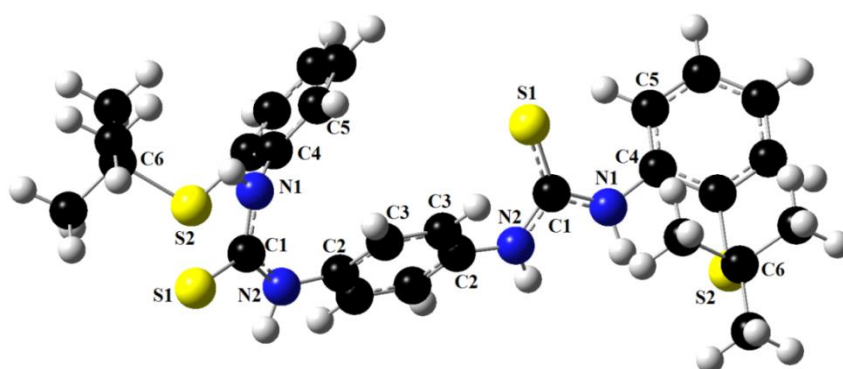


Abb. 44: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*cis*_(S)+*cis*) von **L8**

Bei **L8** handelt es sich um einen Liganden, der in *para*-Stellung an einem Phenyl-Ring zwei Thioharnstoff-Funktionen aufweist mit denselben Substituenten an N1, wie bei **L1** und **L4**. Die Geometrieoptimierungen an diesem Molekül konnten jedoch bei einigen Konformeren nicht abgeschlossen werden, da sie nicht gegen ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche im Rahmen der angegebenen Anfangsgeometrie konvergierten. Von den zehn möglichen

Konformeren konnten nur zwei Berechnungen mit akzeptablen Ergebnissen abgeschlossen werden. In Abb. 44 ist die energetisch günstigste Konformation $cis_{(S)}+cis$ dargestellt. Die Bindungslängen zwischen den beiden funktionellen Gruppen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Während die Bindungswinkel an der $cis_{(S)}$ -Funktion eine nahezu ideale trigonal-planare Koordination bilden, ist bei der cis -Funktion der N2-C1-N1-Winkel deutlich gestreckt. Die Ebenen der Phenyl-Ringe E1 (grau) und E3 (grün) nehmen zur Ebene E2 (rot) Winkel von 47.18° (E1-E2) und 85.02° (E3-E2) an (siehe Abb. 45). Sowohl der Grad der Verdrehung der Phenyl-Substituenten an N1 als auch der an N2 unterscheiden sich im Vergleich der beiden funktionellen Thioharnstoff-Gruppen um jeweils etwa 10° . Die beiden SCN₂-Ebenen bilden einen Winkel von 24.74° zueinander aus. Die NH-Protonen orientieren sich ähnlich zu **L1** und **L4** und ragen stärker aus der SCN₂-Ebene in Richtung der Thioether-Funktion heraus ($cis_{(S)}$: 0.422 Å H1, 0.327 Å H2; cis : 0.144 Å H1, 0.221 Å H2). Im Anhang sind einige ausgewählte Strukturmerkmale aufgeführt.

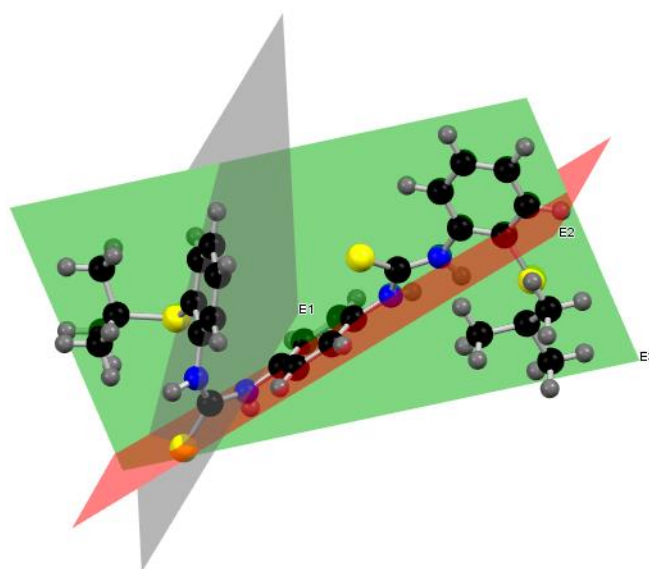


Abb. 45: Darstellung von L8 mit eingezeichneten Ebenen durch die Phenyl-Ringe (Grau: E1; Rot: E2; Grün: E3)

In beiden funktionellen Gruppen von **L8** werden cis -ständige Konformationen bevorzugt, entgegen den bisherigen Ergebnissen, das $trans$ -ständige die energetisch stabileren Konformere sind. Aufgrund der Tatsache, dass keine der Ausgangsgeometrien mit zweifach $trans$ -ständig orientierten NH-Protonen zu einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche geführt hat, lassen sich keine Angaben darüber machen, um welchen Faktor sich die Energien der Konformationen unterscheiden. In Tab. 10 sind die Energien der berechneten Konformationen von **L8** dargestellt. Die Differenz zwischen diesen beiden Konformeren ist relativ gering mit 9.5 kJ/mol.

Tab. 10: Energiewerte der Konformere von **L8**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>cis</i> _(s) + <i>cis</i>
<i>cis</i> _(s) + <i>cis</i>	-7613261.7	---
<i>cis</i> + <i>trans</i> <i>R</i> ²	-7613252.2	9.5

Aufgrund des Fehlens von kristallinem Material, das sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignet, kann dieser Ligand nicht zum Vergleich mit experimentell bestimmten Strukturmerkmalen herangezogen werden.

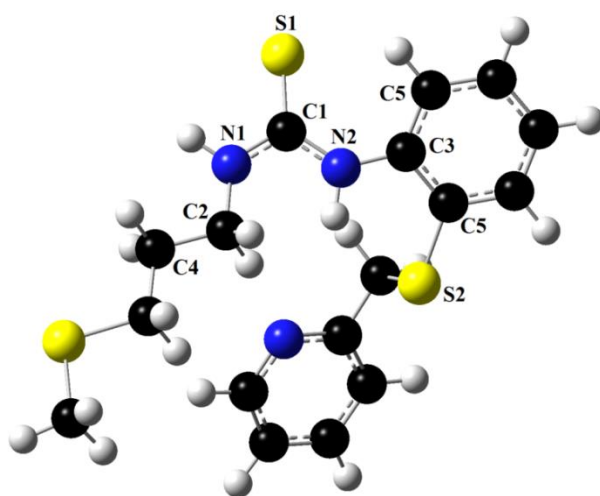


Abb. 46: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (*trans*_(s) *R*²) von **L9**

Die Geometrieoptimierung des Liganden **L9** zeigt, dass die *trans*_(s) *R*²-Konformation genau wie bei **L5**, das energetisch stabilste Konformer ist. Die Ausrichtung dieses Substituenten verläuft in demselben Muster wie zuvor bei **L5**. Anstelle des Phenyl-Ringes als Substituenten hat **L9** an N1 den bereits bekannten aliphatischen Thioether-Rest gebunden. Dieser liegt zusammen mit der Thioharnstoff-Funktion in einer Ebene. Das NH-Proton H2 orientiert sich in Richtung der, sich in unmittelbarer Nähe befindenden Thioether-Funktion (0.203 Å Abstand zur SCN₂-Ebene), während H1 in der Thioharnstoff-Ebene liegt. Im Anhang sind ausgewählte Strukturmerkmale zu sehen. Abgesehen davon, dass die *cis*_(s)-Konformation nicht in der gewünschten Form konvergierte, sondern in die stabilste *trans*_(s) *R*²-Konformation, konnten die Energien der verbliebenen Konformere berechnet werden. Die Energiedifferenzen sind bei den Konformeren dieses Liganden vergleichsweise niedrig. Während die meisten oftmals eine Energiedifferenz von über 10 kJ/mol haben, liegen sie hier mit maximal 6.7 kJ/mol Differenz zum stabilsten Konformer und nur 3.7 kJ/mol zum nächstgelegenen energetisch stabilsten

Konformer sehr dicht beieinander. In Tab. 11 sind die Energien der geometrieoptimierten Konformere dargestellt.

Tab. 11: Energiewerte der Konformere von **L9**

Konformer	Energie [kJ/mol]	ΔE zu <i>trans</i> _(S) R ²
<i>cis</i>	-5302483.2	6.7
<i>trans</i> R ²	-5302486.9	3.0
<i>trans</i> _(S) R ²	-5302489.9	---

Da von diesem Liganden im Rahmen der Arbeit kein verwertbares kristallines Material isoliert werden konnte, kann dieser Ligand nicht in Kap. 3.2.3 zum Vergleich herangezogen werden.

Soweit es möglich war und ein Minimum auf der Potentialhyperfläche erreicht werden konnte, wurden die berechneten Energien und Strukturen in diesem Kapitel für die Konformere der Liganden dargestellt. In Tab. 12 sind übersichtshalber die jeweiligen energetisch günstigsten geometrieoptimierten Konformere noch einmal aufgeführt.

Tab. 12: Übersicht über die jeweiligen als energetisch günstigsten berechneten Konformere

Ligand	Konformation	Ligand	Konformation
L1	<i>trans</i> R ²	L6	<i>cis</i>
L2	<i>trans</i> _(S) R ²	L7	<i>trans</i> _(S) R ²
L3	<i>trans</i> _(S) R ²	L8	<i>cis</i> _(S) + <i>cis</i>
L4	<i>trans</i> R ²	L9	<i>trans</i> _(S) R ²
L5	<i>trans</i> _(S) R ²	---	---

Dabei wird deutlich, dass die *trans*-Konformationen im Allgemeinen die energetisch günstigeren Konformationen sind. Im Speziellen die *trans*_(S) **R**² wird hier im Verhältnis 5:2 gegenüber der anderen *trans*-Konformation bevorzugt. Die einzige *cis*-Konformation, die am energetisch stabilsten durch DFT-Berechnungen identifiziert werden konnte, tritt bei dem Liganden **L6** auf, jedoch ist die Energiedifferenz zu *trans* **R**² mit 3.9 kJ/mol verschwindend gering. Dieser Ligand ist auch der einzige unter den dargestellten Liganden, der keine direkt gebundenen aromatischen Ringe an den Stickstoff-Funktionen besitzt. Der Ligand **L7**, der kein aromatisches System beinhaltet, bildet dagegen die allgemein bevorzugte *trans*-Konformation

als energetisch stabilste Konformation aus. Die beiden einzigen Liganden **L1** und **L4**, die die *trans* R^2 -Stellung bevorzugen, besitzen denselben Amin-Rest, der an N2 gebunden ist. Da sich die Substituenten an N1 immer auf dieselbe Weise ändern wie bei den anderen Liganden auch, ist davon auszugehen, dass der Einfluss des N2-Substituenten ausschlaggebend für die energetisch günstige Konformation ist. Eine Überprüfung zeigt, dass der Ligand **L4** mit einer Energiedifferenz von nur 4.9 kJ/mol zur *trans*_(S) R^2 -Konformation deutlich ausgeprägtere Tendenzen in diese Richtung besitzt als **L1** mit einer sehr viel größeren Differenz von 20.8 kJ/mol. Auch bei den Liganden **L2** und **L7** zeigt sich, dass die Energiedifferenz bei dem aliphatisch aufgebauten System zur konkurrierenden *trans* R^2 -Konformation deutlich geringer ist mit 4.5 kJ/mol als bei dem System mit dem Phenyl-Ring-Substituenten an N1 (16.3 kJ/mol). Diese Tendenz ist auch bei dem Ligandenpaar **L5** und **L9** sichtbar, auch wenn sie hier mit 5.8 und 3.0 kJ/mol nicht so stark ausgeprägt ist. Eine Aussage darüber zu treffen, welche Konformation mit den jeweiligen Substituenten bevorzugt wird, ist sehr schwierig. Dabei muss außerdem bedacht werden, dass es sich bei diesen Ergebnissen nur um die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen basierend auf durch ChemDraw erstellte Ausgangsgeometrien handelt. In dem folgenden Kap. 3.2.3 werden die mittels DFT-Rechnungen ermittelten Ergebnisse mit den vorhandenen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen verglichen, um Aussagen darüber treffen zu können, ob die sich reale Systeme mit diesen theoretischen Rechnungen beschreiben lassen.

3.2.3 Vergleich mit den experimentell bestimmten Konformeren

Um die Vorhersagbarkeit der DFT-Rechnungen zu untersuchen, werden diese Daten mit denen aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen verglichen. Von den neun synthetisierten Liganden konnten vier durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Durch den Vergleich wird die Aussagekraft der DFT-Rechnungen in Bezug auf Vorhersagbarkeit der Konformationen untersucht. Für den Vergleich wird das durch die DFT-Rechnung bestimmte energetisch stabilste Konformer verwendet.

Zunächst wird der Vergleich bei dem Liganden **L1** dargestellt. Um die Unterschiede hervorzuheben, wurde die asymmetrische Einheit aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit der Struktur aus der DFT-Rechnung übereinander gelegt (Superposition). In Abb. 47 ist das energetisch günstigste berechnete Konformer transparent und die experimentell bestimmte Struktur aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **L1** intransparent dargestellt.

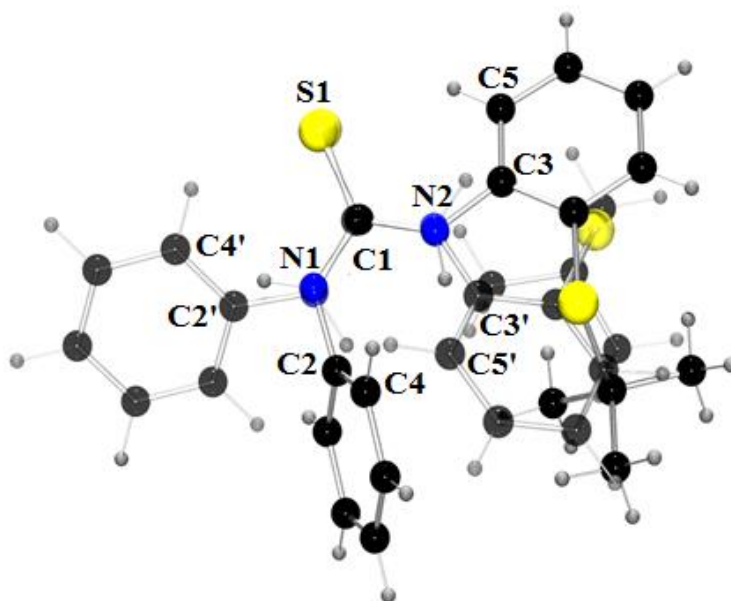


Abb. 47: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L1 (M_K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent) (Fit von N1, N2, S1 und C1 von beiden Strukturen übereinander)

Obwohl die Winkelverteilung um C1 bei beiden nahezu identisch ist, sind zwei der Winkel jeweils gegeneinander vertauscht (Kristall: $S1-C1-N1 = 118.27^\circ$; DFT: $S1-C1-N2 = 118.97^\circ$) (siehe Tab. 13). Die C1-S1-Bindungslänge ist in der Molekülstruktur geringfügig größer (1.685 \AA) als die in der DFT-Rechnung (1.671 \AA). Die N-C-Bindungslängen liegen hingegen verkürzt vor (DFT: 1.366 \AA N1/ 1.381 \AA N2; Kristall: 1.353 \AA N1/ 1.358 \AA N2). Der gravierendste Unterschied besteht in der Stellung der NH-Wasserstoffe, die im Kristall eine $trans_{(S)}R^2$ -Konformation einnehmen. Abgesehen von der Konformation und der daraus resultierenden Stellung der Phenyl-Ringe wird die Struktur gut durch DFT widergegeben. Die Bindungswinkel und -längen stimmen nahezu überein. Einige Strukturmerkmale sind in Tab. 13 zu sehen (weitere siehe Anhang). Das Ergebnis für die Stellung der NH-Protonen in der berechneten DFT-Struktur steht im Widerspruch mit der experimentell bestimmten $trans_{(S)}R^2$ -Konformation. Bei der Analyse wurde aus dem Kristall nur ein einzelnes Molekül zum Vergleich herangezogen, jedoch liegt es im Kristall in einer dimeren Struktur vor, die durch Wasserstoff-Brückenbindungen miteinander verbunden sind. Die genauere Analyse der Molekülstruktur und die Spezifizierung der verschiedenen Arten von Wasserstoff-Brückenbindungen erfolgen in Kap. 3.3.

Tab. 13: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von **L1**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Kristall	DFT		Kristall	DFT
C1-S1	1.685(1)	1.671	N2-C1-N1	115.21(1)	114.57
N1-C1	1.353(1)	1.366	S1-C1-N1	118.28(9)	126.39
N2-C1	1.358(1)	1.381	S1-C1-N2	126.50(9)	118.97
N2-C3	1.409(1)	1.403	C3-N2-C1	132.18(10)	131.31
N1-C2	1.426(1)	1.415	C1-N1-C2	127.52(10)	129.83

Die DFT-Rechnungen auf Basis der Molekülstruktur für Dimere und ein einzelnes Molekül zeigen jedoch, dass die Wasserstoff-Brücken zu einem deutlichen Energiegewinn führen, und dass die Energie des einzelnen Moleküls aus der Molekülstruktur (**M_K**) deutlich bessere Werte aufweist, als das berechnete Konformer in derselben Konformation **M_{DFT}**. Wie in der Molekülstruktur zu sehen ist, gibt es bessere strukturelle Verteilungsmöglichkeiten. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass bei den Berechnungen nicht das absolute Minimum aufgrund zu hoher Potentialbarrieren erreicht werden konnte. Um die verschiedenen Energien für das Dimer berechnen zu können, müssen einige Korrekturen durchgeführt werden. Die Counterpoise Korrektur^[168] (cc) beinhaltet die Berechnung des BSSE, der Fehler durch Verwendung eines nicht vollständigen Basissatzes enthält. Die Nutzung eines vollständigen Basissatzes ist nicht möglich, aufgrund des zu hohen Rechenaufwandes, deshalb wird bei DFT-Berechnungen auf Näherungen zurückgegriffen. Der entstandene Fehler ist eine Folge der Interaktionen im Molekül und der Überlappung der Basissätze, die nicht mit einberechnet werden. Dieser Fehler ist vernachlässigbar in einzelnen Molekülen, muss jedoch bei der Berechnung einer dimeren Struktur korrigiert werden. Des Weiteren muss die Nullpunktsenergie mit einberechnet werden, um die Fluktuationen des Grundzustandes des Systems auszugleichen und um dadurch eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen.^[168,169]

In folgender Tab. 14 sind die Energiewerte mit der Auswertung der verschiedenen Korrekturfaktoren dargestellt.

Tab. 14: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von **L1** und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer *trans R*²

Dimer	Energie [kJ/mol]	Monomer	Energie [kJ/mol]
Counterpoise corrected (cc)	-8223448.4	Monomer M_{DFT}	-4111593.7
Zero point (zpc)	1756.6	Monomer M_K ohne zpc	-4111704.5
Gesamtenergie	-8221691.7	ΔE (M_K-M_{DFT})	110.8
Monomer M_K (mit zpc)	-4110827.4	Monomer <i>trans R</i> ²	-4111614.5
Σ Monomere M_K	-8221654.9	---	---
ΔE zum Dimer	36.8	---	---

Die Energie der dimeren Struktur beträgt abzüglich der Korrekturwerte -8221691.7 kJ/mol. Vergleicht man sie mit der Summe der Energien von zwei einzelnen Molekülen **M_K**, zeigt sich eine Differenz von 36.8 kJ/mol. Dieser Energiegewinn ist auf die *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zurückzuführen. Wasserstoff-Brückenbindungen sind die stärksten *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und der Energiegewinn lässt Rückschlüsse auf die Stärke dieser Brücken zu. Nach der Klassifikation von *Jeffrey* aus dem Jahr 1997 werden die Wasserstoff-Brückenbindungen bezüglich ihrer Stärke in schwache (<17 kJ/mol), mittlere (17-63 kJ/mol) und starke (>63-167 kJ/mol) Bindungen unterteilt.^[170] Mit 36.8 kJ/mol gehören die Brückenbindungen dieses Liganden zu den mittelstarken Bindungen. Im Vergleich zwischen der Energie des einzelnen Konformers **M_{DFT}** und der geometrieoptimierten Struktur eines einzelnen Moleküls aus der Molekülstruktur **M_K**, wird deutlich, dass die Energie des Moleküls um 110.8 kJ/mol niedriger ist. Diese große Differenz lässt den Schluss zu, dass aufgrund von zu hohen Übergangszuständen nicht das niedrigste lokale Minimum auf der Potentialhyperfläche, sondern nur ein lokales Minimum erreicht worden ist. Dies ist ebenfalls abhängig von der Ausgangsgeometrie und bei dem Molekül aus der Molekülstruktur sind Packungseffekte ein wesentlicher Faktor für die endgültige Struktur.

Vergleicht man nun die Konformation *trans R*², die nach der DFT-Rechnung (auf Basis der ChemDraw-Ausgangsstruktur) die stabilste sein soll, mit der berechneten Energie von **M_K** ohne zpc, zeigt sich, dass **M_K** energetisch günstiger ist als die *trans R*²-Konformation.

Da sich auch IR-Spektren mit DFT berechnen lassen, werden diese hier ebenfalls zum Vergleich herangezogen. Zur Korrektur des Fehlers in den Rechnungen wurden die Banden des

berechneten Spektrums mit den experimentellen Daten verglichen, um einen Skalierungsfaktor zu bestimmen, der gemittelt über **L1**, **L3**, **L4** und **L6** 0.946 beträgt. Das berechnete IR-Spektrum eines einzelnen Moleküls aus der Molekülstruktur **M_K** zeigt zwei scharfe Banden, die den Streckschwingungen der NH-Wasserstoffe bei 3308 und 3456 cm⁻¹ zugeordnet werden können. In dem experimentell bestimmten IR-Spektrum sind zwei Banden bei 3186 und 3242 cm⁻¹ zu sehen, die diesen Schwingungen entsprechen. Sie sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Bande bei 3186 cm⁻¹ ist breiter als die bei 3242 cm⁻¹, woraus man schließen kann, dass zwei verschiedenartig gebundene NH-Funktionen vorliegen (siehe Abb. 48). Die breitere Bande ist der assoziierten NH-Gruppe und das scharfe Signal der freien NH-Gruppe zuzuordnen.^[171] Da der Ligand **L1** diese beiden Arten an Banden aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass eine dimere über Wasserstoff-Brücken verknüpfte Struktur vorliegt, in der nur eine NH-Funktion an der Brücke beteiligt ist. Zum Vergleich, wie gut die DFT-Rechnungen mit den experimentellen Daten übereinstimmen sind die NH-Streckschwingungen in Tab. 15 vermerkt.

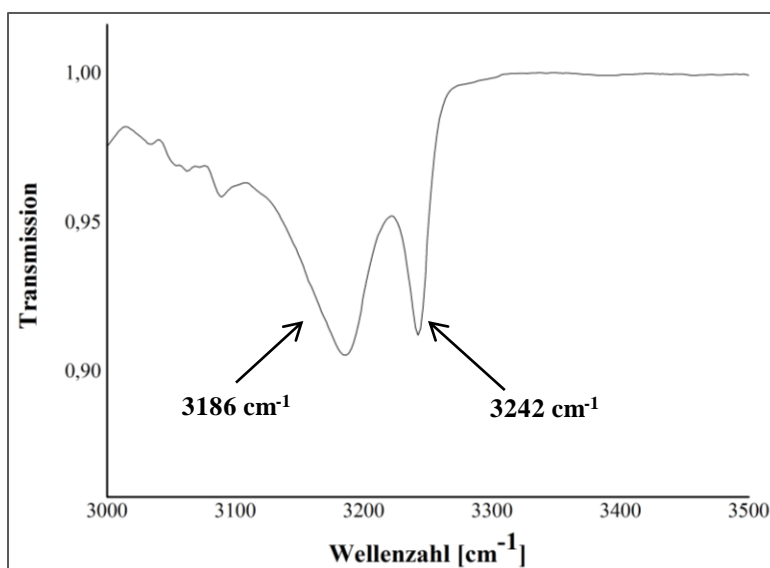


Abb. 48: Ausschnitt des IR-Spektrums von L1 im Bereich der NH-Schwingungen

Tab. 15: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von **L1**

Struktur	NH-Schwingungen [cm ⁻¹]	
M_K	3308	3456
Dimer	3167	3254
Experimentelle Daten	3186	3242
M_{DFT}	3405	3469

Selbst wenn die Molekülstruktur dieses Liganden nicht bekannt gewesen wäre, hätte sich spätestens zu diesem Zeitpunkt gezeigt, dass der Ligand nicht als einzelnes Molekül, wie zunächst für die DFT-Rechnungen angenommen, vorliegt. Die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten liegt mit der berechneten dimeren Struktur vor. Die Abweichungen liegen in einem Bereich von bis zu 20 cm^{-1} , was einer sehr guten Näherung entspricht. Diese Abweichungen können zum Teil auch von einem Fehler durch die Nutzung des Basissatzes und des Funktionals rTPSSh verursacht werden, da sich diese nicht immer zu 100% auf das jeweilige System anwenden lassen, sondern nur zu einer Annäherung führen.

Von dem Liganden **L3** konnte ebenfalls kristallines Material gewonnen werden, so dass auch in diesem Fall ein Vergleich des berechneten energetisch günstigsten Konformers mit einem Molekül aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich ist. In Abb. 49 ist die Struktur der DFT-Rechnung transparent und die experimentell bestimmte Molekülstruktur intransparent übereinander gelegt, dargestellt.

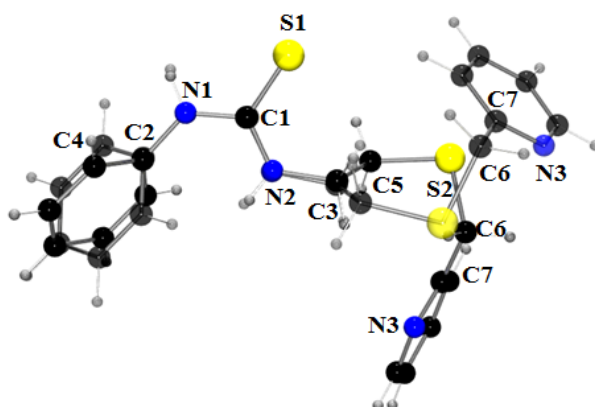


Abb. 49: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L3 (M_K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent) (Fit von N1, N2, S1 und C1 von beiden Strukturen übereinander)

Im Gegensatz zum Vergleich der Strukturen von **L1** stimmen hier die Konformation der berechneten und experimentell bestimmten Struktur überein. Die meisten Bindungslängen und -winkel sind nahezu identisch (siehe Tab. 16). Obwohl dies der Fall ist, treten einige deutliche Unterschiede auf. Die Ebenen durch die Phenyl-Ringe orientieren sich in verschiedene Richtungen. Ebenso unterscheidet sich die Orientierung der N2-C3-C5-Winkel, jedoch nur sehr geringfügig in der Größe ihrer Winkel (DFT: 111.90° / Kristall: 113.27°).

Tab. 16: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von **L3**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Kristall	DFT		Kristall	DFT
C1-S1	1.699 (2)	1.684	N2-C1-N1	118.61 (19)	116.55
N1-C1	1.349 (3)	1.377	S1-C1-N1	119.78 (16)	119.19
N2-C1	1.342 (3)	1.351	S1-C1-N2	121.61 (16)	124.26
N2-C3	1.455 (3)	1.464	C3-N2-C1	122.24 (18)	124.22
N1-C2	1.421 (3)	1.419	C1-N1-C2	128.43 (18)	128.69

Trotz der Tatsache, dass auch **L3** im Kristall Wasserstoff-Brücken ausbildet und so eine dimere Struktur bildet, stimmt die Konformation überein. Zur besseren Analyse sind in Tab. 17 die Energien der einzelnen Moleküle der Kristall- und DFT-Strukturen (M_K und M_{DFT}), sowie der Energiegewinn durch die Wasserstoff-Brücken und die Gesamtenergie der dimeren Struktur unter Berücksichtigung des BSSE aufgeführt. Die Gesamtenergie der dimeren Struktur beträgt nach der Korrektur -8099462.6 kJ/mol. Die Differenz zur Summe der Energien der Monomereinheiten M_K beträgt 46.6 kJ/mol und ist damit geringfügig größer als es für **L1** der Fall gewesen ist. Eine mögliche Ursache kann sein, dass bei diesem Liganden nur eine, bei **L1** jedoch zwei Phenyl-Gruppen direkt an der Thioharnstoff-Gruppe gebunden sind, die aufgrund ihrer elektronenziehenden Wirkung die Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung abschwächen können. Die Art der Wasserstoff-Brücke ist ebenfalls von Bedeutung, sowie ihr Aufbau.

Vergleicht man nun die Energie des Konformers $trans_{(S)}R^2$ und die des Monomers M_K ohne zpc zeigen sich deutliche Übereinstimmungen. Sie sind nahezu identisch. In diesem Fall stimmen theoretische Rechnung und Experiment sehr gut überein.

Zur Bestätigung von H-Brücken werden auch in diesem Fall die IR-Spektren miteinander verglichen. In Abb. 50 ist das experimentell bestimmte IR-Spektrum für **L3** dargestellt. In diesem Spektrum sind zwei breite, ineinander verschobene Banden bei 3159 und 3178 cm^{-1} zu sehen, die den NH-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Diese Banden sind extrem verbreitert, so dass man die Wasserstoff-Brücken eindeutig belegen kann. Diese sind auch in der Molekülstruktur zu sehen, in der eine NH-Funktion eine Brücke zu der Thioharnstoff-

Funktion des zweiten Moleküls ausbildet und die andere eine zu der funktionellen Gruppe des Pyridin-Ringes eines dritten Moleküls.

Tab. 17: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von **L3** und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer *trans_(S) R²*

Dimer	Energie [kJ/mol]	Monomer	Energie [kJ/mol]
Counterpoise corrected (cc)	-8101024.2	Monomer M_{DFT}	-4050485.5
Zero point (zpc)	1561.6	Monomer M_K ohne zpc	-4050488.1
Gesamtenergie	-8099462.6	ΔE (M_K-M_{DFT})	2.6
Monomer M_K (mit zpc)	-4049708.0	---	---
Σ Monomere M_K	-8099416.0	---	---
ΔE zum Dimer	46.6	---	---

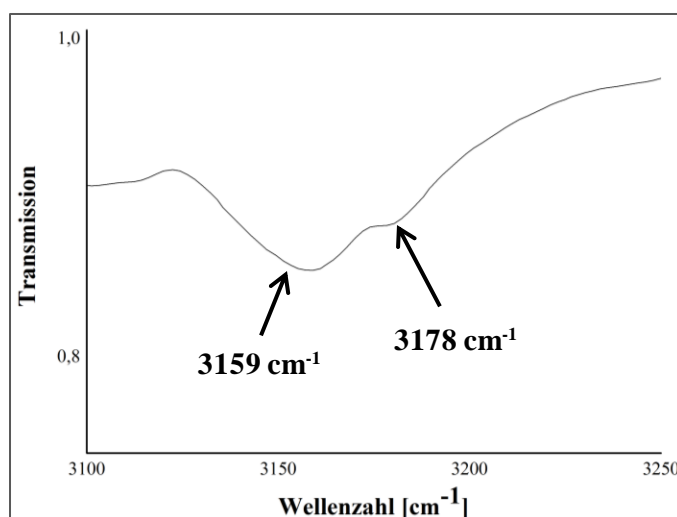


Abb. 50: Ausschnitt des IR-Spektrums von L3 im Bereich der NH-Schwingungen

Im Vergleich mit den berechneten Spektren der monomeren Einheiten sind deutliche Verschiebungen zu sehen (**M_K**: 3287 und 3426 cm⁻¹; **M_{DFT}**: 3430 und 3455 cm⁻¹) und es handelt sich um scharfe Banden. In Tab. 18 sind die Werte der Wellenzahlen der einzelnen NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen festgehalten. Abgesehen von der großen Abweichung der zweiten NH-Schwingung zwischen den für das Dimer berechneten und experimentell bestimmten Schwingungen, spiegeln die DFT-Berechnungen den realen Sachverhalt sehr gut wider. Die Abweichung ist auf die zusätzliche H-Brücke zum Pyridin eines dritten Moleküls zurückzuführen, die bei den Berechnungen nicht berücksichtigt worden ist.

Tab. 18: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von **L3**

Struktur	NH-Schwingungen [cm ⁻¹]	
M_K	3287	3426
Dimer	3174	3429
Experimentelle Daten	3159	3178
M_{DFT}	3430	3455

Die Konformation der NH-Protonen des Liganden **L4** aus der Röntgenstrukturanalyse stimmt nicht mit der überein, die mittels DFT-Rechnung bevorzugt wird. Nach der Berechnung ist die energetisch günstigste Struktur die mit einer *trans* *R*²-Konformation, wohingegen im Kristall die *cis*-Konformation gebildet wird. Wie durch die Molekülstruktur bekannt (vgl. Kap. 3.3), werden auch hier Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet, jedoch wird hier eine unendlich lange Kette gebildet, bei der die Wasserstoff-Brücken beide an einen Thioharnstoff-Schwefel gebunden sind. In Abb. 51 ist ein einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur (intransparent) über die energetisch günstigste Konformation aus den DFT-Rechnungen (transparent) gefittet.

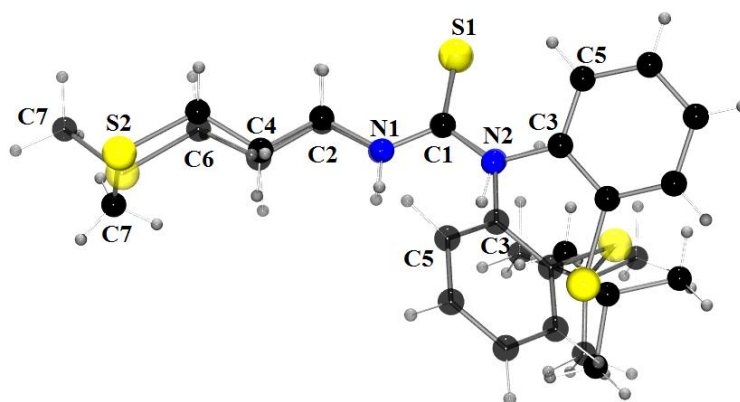


Abb. 51: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von **L4 (M_K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent) (Fit von N1, N2, S1 und C1 von beiden Strukturen übereinander)**

Die größte Abweichung abgesehen von der Stellung der NH-Protonen, besteht in der Orientierung der Methyl-Gruppe C7 und des Phenyl-Ringes. Bis auf die Winkelverteilung um die Thioharnstoff-Gruppe sind die beiden Strukturen nahezu identisch. In Tab. 19 und im Anhang sind einige ausgewählte strukturelle Daten dargestellt.

Tab. 19: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von **L4**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Kristall	DFT		Kristall	DFT
C1-S1	1.691(2)	1.677	N2-C1-N1	114.20(1)	117.00
N1-C1	1.335(3)	1.356	S1-C1-N1	120.98(17)	123.40
N2-C1	1.361(3)	1.380	S1-C1-N2	124.75(17)	119.60
N2-C3	1.407(3)	1.403	C2-N2-C1	124.80(19)	122.63
N1-C2	1.454(3)	1.461	C1-N1-C3	130.48(19)	130.59

Zur Bestimmung, ob es sich bei dem Konformer *cis* bereits um die Struktur mit dem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche für die vorgegebene Konformation handelt, werden die Energien für ein einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur **M_K** und das Dimer durch DFT berechnet und miteinander verglichen. In Tab. 20 sind die Energiewerte dargestellt. Das Ergebnis ist, dass die Energien eine Differenz von 28.2 kJ/mol aufweisen, wobei **M_K** die günstigeren Energiewerte von den beiden besitzt. Die Energiedifferenz zwischen dem Dimer und der Summe der Monomere mit zpc beträgt 21.6 kJ/mol. Diese ist in etwa nur halb so groß, wie es bei den anderen beiden Liganden bisher der Fall gewesen ist. Da aus der Molekülstruktur bekannt ist, dass in diesem Fall eine Kette ausgebildet wird, werden durch die Beanspruchung von zwei Brücken an einem Schwefel die Brücken geschwächt. Rechnet man diesen Wert zu der Energie von **M_K** ohne zpc dazu, ergibt sich die *cis*-Konformation als neue stabilste Konfiguration. Der Energiewert von **M_K** liegt deutlich ($\Delta E = 28.2$ kJ/mol) niedriger als der DFT-berechnete mit demselben Konformer. Für dieses Konformer ist nur ein, aber nicht das lokales Minimum auf der Potential-Hyperfläche erreicht worden. Da diese Möglichkeit immer besteht und die verwendete Ausgangsgeometrie großen Einfluss darauf besitzt, sind die Ergebnisse kritisch zu bewerten.

Die IR-Daten zu diesem Liganden zeigen deutliche Resonanzen, die Wasserstoff-Brücken zugeordnet werden können. Bei den Spektren der Monomere **M_K** und **M_{DFT}** sind jeweils nur zwei Banden zu sehen (**M_K**: 3266 und 3418 cm⁻¹; **M_{DFT}**: 3417 und 3420 cm⁻¹). In dem berechneten Spektrum des Dimers und in dem aus den experimentellen Daten (siehe Abb. 52) sind jeweils vier verschiedene Banden zu sehen, die den NH-Schwingungen zugeordnet werden können.

Tab. 20: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von **L4** und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer *cis*

Dimer	Energie [kJ/mol]	Monomer	Energie [kJ/mol]
Counterpoise corrected (cc)	-9926650.3	Monomer M_{DFT}	-4963284.5
Zero point (zpc)	1937.2	Monomer M_K ohne zpc	-4963312.7
Gesamtenergie	-9924713.1	$\Delta E (M_K - M_{DFT})$	28.2
Monomer M_K (mit zpc)	-4962345.7	Monomer <i>trans</i> R^2	-4963318.6
Σ Monomere M_K	-9924691.5	---	---
ΔE zum Dimer	21.6	---	---

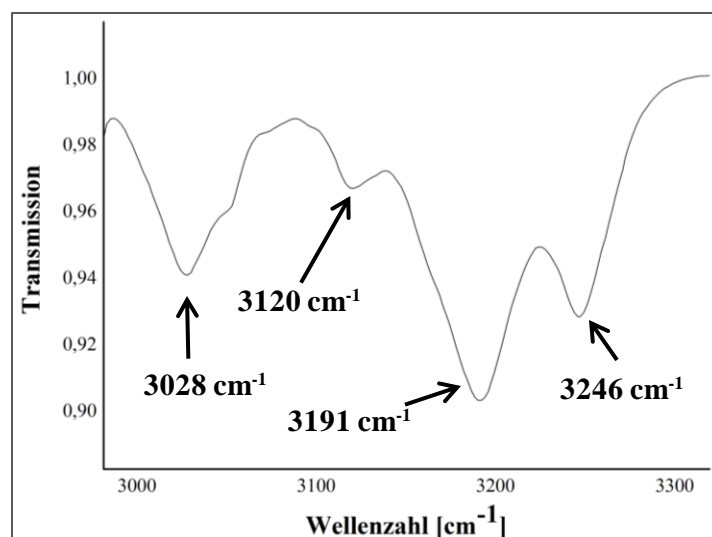


Abb. 52: Ausschnitt des IR-Spektrums von L4 im Bereich der NH-Schwingungen

Da bei dem berechneten Spektrum ein Dimer als Ausgangsgeometrie verwendet worden ist, die Molekülstruktur jedoch eine unendlich lange Kette zeigt, sind die jeweils letzteren Werte in der Tab. 21 nicht miteinander vergleichbar, da von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgegangen wird. Obwohl die Werte sehr stark voneinander abweichen (ca. 130 cm⁻¹), zeigt der Vergleich mit den anderen Werten, dass es sich eindeutig um eine dimere Struktur handelt. Da sich diese Methode zur Identifizierung einiger struktureller Eigenschaften als zutreffend erwiesen hat, werden in Kap. 3.2.4 die nicht-kristallinen Feststoffe in dieser Hinsicht untersucht.

Tab. 21: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von **L4**

Struktur	NH-Schwingungen [cm ⁻¹]	
M_K	3266	3418
Dimer	3261 / 3309	3273 / 3423
Experimentelle Daten	3028 / 3191	3120 / 3246
M_{DFT}	3417	3420

Die Liganden **L3** und **L6** besitzen denselben Aminrest. Bei diesen beiden stimmt die Konformation der berechneten Struktur und der Molekülstruktur überein. In Abb. 53 sind ein einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur und die berechnete *cis*-Konformation übereinander gefittet, dargestellt.

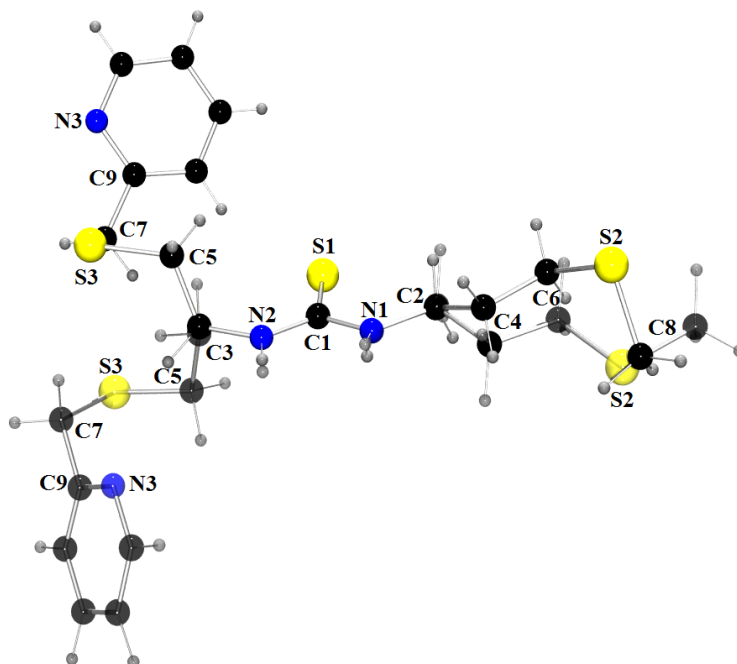


Abb. 53: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L6 (M_K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent) (Fit von N1, N2, S1 und C1 von beiden Strukturen übereinander)

Die Bindungslängen und -winkel sind nahezu identisch (siehe Tab. 22). Sie unterscheiden sich nur in der Orientierung des Pyridin-Ringes und der Thioether-Seitenkette an N1. Da in diesem Fall das energetisch günstigste Konformer der Anordnung in der Molekülstruktur gleichzusetzen ist, werden hier ihre Energien miteinander verglichen. Die Energien unterscheiden sich nur geringfügig um ca. 2 kJ/mol. Da es sich in der Molekülstruktur wieder um eine dimere Struktur handelt, sind diese Abweichungen darauf zurückzuführen.

Tab. 22: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von **L6**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Kristall	DFT		Kristall	DFT
C1-S1	1.690(1)	1.678	N2-C1-N1	114.87(16)	113.98
N1-C1	1.348(2)	1.368	S1-C1-N1	121.58(15)	122.73
N2-C1	1.344(2)	1.366	S1-C1-N2	123.55(14)	123.29
N2-C3	1.456(2)	1.461	C2-N2-C1	123.90(16)	123.20
N1-C2	1.449(3)	1.460	C1-N1-C3	123.78(16)	124.21

Beim Vergleich der Energie des Dimers und der Summe der Monomere **M_K** zeigt sich eine Differenz von 34.7 kJ/mol, die der Stärke der Wasserstoff-Brückenbindungen zugeschrieben werden kann (siehe Tab. 23). Diese liegt in derselben Größenordnung wie bei **L1** und **L3**, die ebenfalls über H-Brücken verknüpfte Strukturen bilden und eine mittlere Bindungsstärke aufweisen. Die DFT-Berechnung spiegelt die Struktur dieses Liganden gut wider.

Tab. 23: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von **L6** und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer *cis*

Dimer	Energie [kJ/mol]	Monomer	Energie [kJ/mol]
Counterpoise corrected (cc)	-9804396.6	Monomer M_{DFT}	-4902181.1
Zero point (zpc)	1739.5	Monomer M_K ohne zpc	-4902178.8
Gesamtenergie	-9802657.1	ΔE (M_K-M_{DFT})	2.3
Monomer M_K (mit zpc)	-4901311.2	---	---
Σ Monomere M_K	-9802622.4	---	---
ΔE zum Dimer	34.7	---	---

In den IR-Spektren der monomeren Einheiten ist nur eine stark verbreiterte Bande zu sehen, die jedoch zwei eng beieinander liegende Banden beinhaltet. Die NH-Schwingungen des Monomers **M_K** liegen bei 3423 und 3427 cm⁻¹ und stimmen sehr gut mit den Banden von **M_{DFT}** überein. Auch das experimentell bestimmte Spektrum (siehe Abb. 54) und das des Dimers weisen zwei verschiedene Banden auf. Diese liegen jedoch jeweils um 120-135 cm⁻¹

auseinander und zeigen ein anders Schwingungsmuster als es bei den Monomeren der Fall gewesen ist. Dies und die relativ gute Übereinstimmung der Position der Banden mit Abweichungen um etwa 50 cm^{-1} , beweisen auch ohne Molekülstruktur, dass es sich bei dem Liganden **L6** um ein über Wasserstoff-Brücken verknüpftes System handelt. Auch hier ist wieder die für Wasserstoff-Brücken typische breite Bande vorhanden. In Tab. 24 sind die Schwingungen der untersuchten Molekülstrukturen noch einmal dargestellt.

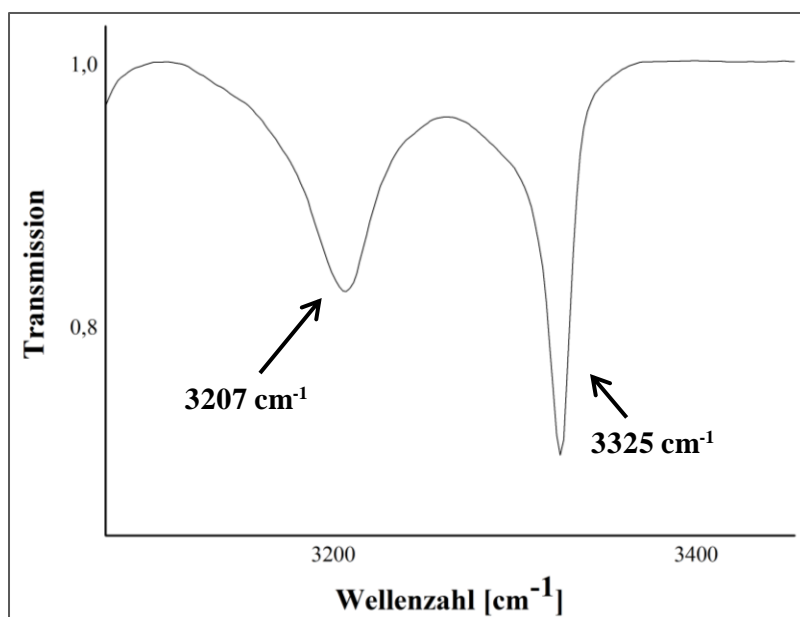


Abb. 54: Ausschnitt des IR-Spektrums von L6

Tab. 24: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von **L6**

Struktur	NH-Schwingungen [cm^{-1}]	
M_K	3423	3427
Dimer	3235	3368
Experimentelle Daten	3207	3325
M_{DFT}	3416	3426

Die DFT ist eine gute Methode, um die Geometrie der Liganden widerzugeben. Vergleiche der berechneten dimeren Struktur mit der Molekülstruktur zeigten gute Übereinstimmungen, die sich jedoch nicht 1:1 auf die einzelnen Moleküle übertragen lassen. Die berechneten Konformationen der, mit ChemDraw erstellten Ausgangsgeometrien von einzelnen Molekülen stimmen bei den hier ermittelten Molekülstrukturen nur zu 50% überein (bei zwei von vier Strukturen stimmt die Konformation), und dies kann auch eher als ein zufälliges Ereignis

interpretiert werden, da die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander mit einbezogen werden müssen und diese bei der Berechnung eines einzelnen Moleküls naturgemäß nicht berücksichtigt werden kann. Unter Einbeziehung von Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen und den geometrieoptimierten M_K wird die berechnete energetisch stabilste Konformation von der mittels Molekülstruktur bestätigten Konformation abgelöst. Die Geometrieoptimierungen dieser Konformationen haben in Anbetracht der hohen Energiedifferenzen zwischen M_K und M_{DFT} nicht das lokale Minimum erreicht (siehe Tab. 25). Bei **L3** und **L6**, deren berechneten Konformationen mit der Molekülstruktur übereinstimmen, treten nur geringfügige Energiedifferenzen auf. Abgesehen von **L6** liegt die Struktur des Kristalls immer günstiger als die der berechneten Strukturen. Dass es bei **L6** nicht der Fall ist, ist auf Ungenauigkeit in der Beschreibung durch die Methode bei den DFT-Berechnungen zurückzuführen, da die Energiedifferenz minimal ist (2.3 kJ/mol).

Das abschließende Fazit ist, dass sich unter Berücksichtigung der Wasserstoff-Brückenbindungen und der Kenntnis ihres Bindungsmotivs, die Konformationen der NH-Protonen mittels DFT-Berechnungen bestätigen lassen. Jedoch können diese Berechnungen nicht zur Prognose verwendet werden, da die Kenntnis des Bindungsmotivs eine Voraussetzung ist. Aufgrund der relativ geringen Differenzen zwischen den Energieniveaus der Konformere eines Liganden liegt in Lösung vermutlich ein Gleichgewicht bzw. ein schneller Austausch zwischen den Konformeren vor.

Tab. 25: Energiewerte von M_K und M_{DFT} , sowie den mit DFT berechneten Energien der Konformere (fett = energetisch stabilstes Konformer) der Liganden **L1**, **L3**, **L4** und **L6**

Struktur	L1 [kJ/mol]	L3 [kJ/mol]	L4 [kJ/mol]	L6 [kJ/mol]
<i>cis</i>	-4111579.8	-4050454.3	-4963284.5	-4902181.1
<i>cis</i> _(s)	---	-4050467.0	-4963303.7	-4902161.5
<i>trans</i> _(s) <i>R</i> ²	-4111593.7	-4050485.5	-4963313.7	---
<i>trans</i> <i>R</i> ²	-4111614.5	-4050461.8	-4963318.6	-4902177.2
Monomer M_{DFT}	-4111593.7	-4050485.5	-4963284.5	-4902181.1
Monomer M_K ohne zpc	-4111704.5	-4050488.1	-4963312.7	-4902178.8
$\Delta E (M_K - M_{DFT})$	110.8	2.6	28.2	2.3

3.2.4 Analyse der nicht strukturell charakterisierbaren Liganden

In diesem Abschnitt werden die Liganden, von denen kein verwertbares kristallines Material gewonnen werden konnte, im Hinblick auf Wasserstoff-Brücken untersucht. In Tab. 26 sind die experimentell bestimmten Banden und die berechneten Banden der NH-Schwingungen zum Vergleich gegenüber gestellt.

Tab. 26: NH-Schwingungen der nicht strukturell charakterisierbaren Liganden zum Vergleich mit den berechneten Banden durch DFT

NH-Schwingungen [cm ⁻¹]				
Liganden	Experimentelle Daten		DFT	
L2	3099	3147	3431	3467
L5	3193	3244	3284	3461
L7	3062	3259	3458	3489
L8	3130	3307	3280 / 3426	3450 / 3469
L9	3051	3126	3279	3440

In diesem Vergleich zeigt sich, dass alle Liganden das Charakteristikum einer Struktur aufweisen, die über Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpft ist. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass dimere Strukturen oder Ketten oder allgemein über Wasserstoff-Brücken verknüpfte Systeme vorliegen. Hinzu kommt, dass bei **L8** nur zwei Banden für die NH-Schwingungen zu sehen sind, für die berechnete Konformation jedoch vier NH-Banden. Davon ausgehend ist es wahrscheinlich, dass die beiden Thioharnstoff-Funktionen in **L8** dieselbe Konformation besitzen, wodurch das ganze System symmetrisch ist und nur zwei Banden im IR-Spektrum zu sehen sein sollten. Eine spezifische Aussage zu den jeweiligen vorliegenden Konformationen ist jedoch nicht möglich, da die Ausgangsgeometrie ein großer variabler Faktor in der Bestimmung des lokalen Minimums ist.

3.3 Molekülstrukturen ausgewählter Liganden

3.3.1 Übersicht über ausgewählte Bindungsmotive durch Wasserstoffbrücken

Im Rahmen dieser Arbeit konnten drei verschiedene Verknüpfungsarten über Wasserstoff-Brückenbindungen identifiziert werden. Eine Aussage, welches Bindungsmotiv bei den Liganden auftritt, die nicht als kristallines Material isoliert werden konnten, ist nicht möglich. Neben den hier aufgeführten Wasserstoff-Brückenbindungen gibt es weitere Wasserstoff-Brücken, die jedoch für die Beschreibung der Bindungsmotive nicht heran gezogen werden.

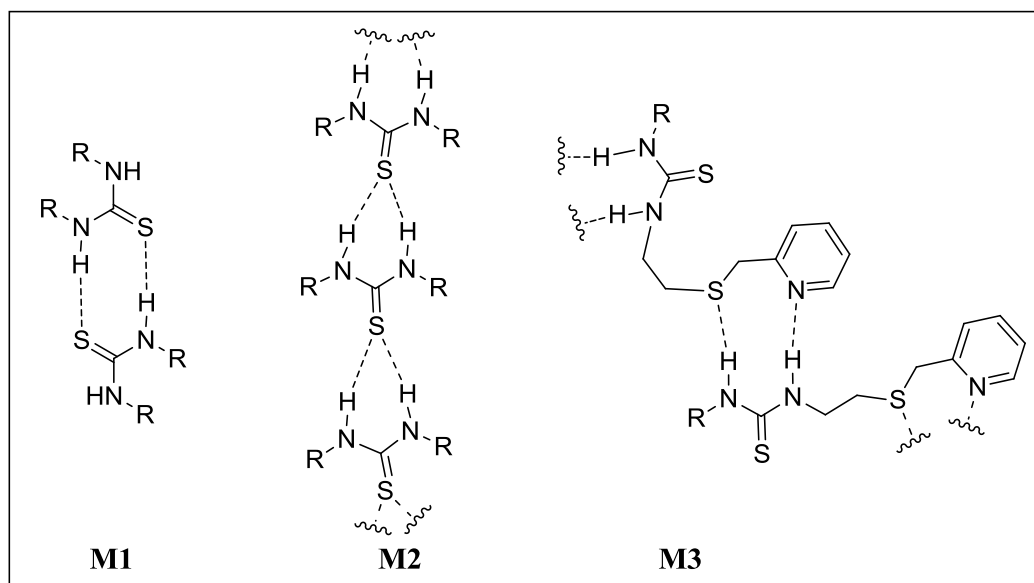


Abb. 55: Schematische Darstellung der Wasserstoff-Brücken-Bindungsmotive

Bei dem Bindungsmotiv **M1** handelt es sich um intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen, die zu einer dimeren Struktur der Liganden im Kristall führen. Jeweils ein NH-Wasserstoff und ein Thioharnstoff-Schwefel von zwei Molekülen des Liganden sind an den Wasserstoff-Brücken beteiligt (siehe Abb. 55 **M1**) und bilden so eine achtgliedrige Ringstruktur aus.

In dem Bindungsmotiv **M2** wird eine unendlich lange Kette ausgebildet, von der hier nur drei Glieder schematisch dargestellt sind (siehe Abb. 55). Von beiden NH-Wasserstoffen werden Brücken zu demselben Thioharnstoff-Schwefel eines angrenzenden Moleküls des Liganden gebildet. Die einzelnen Glieder liegen nicht zusammen in einer Ebene, sondern stehen gewinkelt aufeinander.

Das Bindungsmotiv **M3** beinhaltet ebenfalls eine dimere Struktur, allerdings sind die beteiligten Gruppen andere als bei **M1**. Es werden beide NH-Funktionen einer Thioharnstoff-

Gruppe verwendet, jedoch nicht der Thioharnstoff-Schwefel. Eine Brücke verläuft über eine NH- und die zusätzliche Thioether-Funktion des Liganden, und die Zweite wird über die andere NH-Funktion und den Pyridin-Stickstoff zu einer $N-H \cdots N_{Py}$ -Brücke ausgebildet. Dadurch entsteht das Grundgerüst einer kettenartigen Struktur, in der die beschriebenen H-Brücken die Kette weiter aufbauen.

In den folgenden Teilkapiteln aus 3.3 werden die Molekülstrukturen der Liganden im Einzelnen dargestellt, dem jeweiligen Bindungsmotiv zugeordnet und mit literaturbekannten Molekülstrukturen mit ähnlichem Bindungsmotiv verglichen.

3.3.2 Die Molekülstruktur von (2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-phenylthioharnstoff

Der (2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-phenylthioharnstoff **L1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den folgenden Zellparametern: $a = 9.328(11)$, $b = 9.819(12)$, $c = 9.860(12)$ Å und $\alpha = 74.94(2)$, $\beta = 66.33(2)$, $\gamma = 82.52(2)^\circ$ mit einem Volumen von $798.48(17)$ Å³ mit einer Formeleinheit des Moleküls pro Elementarzelle. In Abb. 56 ist ein einzelnes Molekül dieses Liganden dargestellt. Die NH-Funktionen sind in einer $trans_{(S)}R^2$ -Konformation zueinander ausgerichtet. Die C=S-Doppelbindung ist auf $1.685(1)$ Å verlängert, was auf die Wasserstoff-Brücken zurückzuführen ist. Der Phenyl-Ring an N1 ist von der C=S-Bindung in einem Winkel von 127.52° (C1-N1-C2) abgewendet orientiert und ist um etwa 65° (C1-N1-C2-C4) gegen die Thioharnstoff-Funktion gedreht. Der Phenyl-Ring, der an N2 gebunden ist, liegt nahezu in einer Ebene mit der CSN₂-Funktion mit einer Abweichung von etwa 5° . Die *tert*-Butylthioether-Gruppe, die in *ortho*-Stellung an diesem Ring gebunden ist, orientiert sich ebenfalls entgegen der Richtung der C→S-Bindung. Weitere Angaben zur Molekülstruktur sind der Tab. 27 oder dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 27: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von **L1**

Bindungslängen und Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-S1	1.685(1)	S1-H1#	2.481(1)	N2-C1-N1	115.21(1)
N1-C1	1.353(1)	C2-C4	1.392(1)	S1-C1-N1	118.28(9)
N2-C1	1.358(1)	C3-C5	1.416(1)	S1-C1-N2	126.50(9)
N2-C3	1.409(1)	C5-S2	1.780(1)	C1-N1-C2	127.52(10)
N1-C2	1.426(1)	S2-C6	1.859(1)	C3-N2-C1	132.18(10)

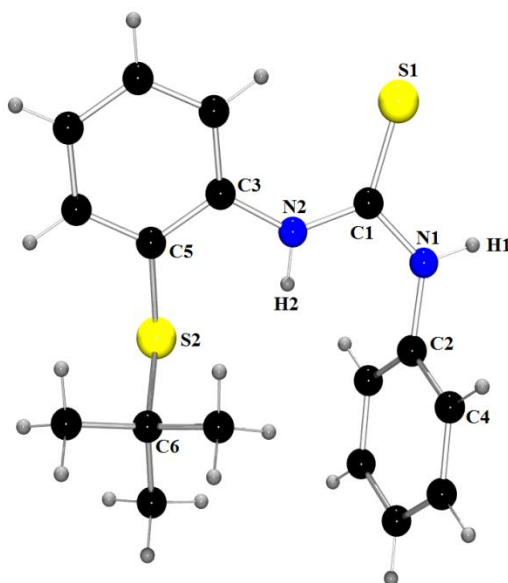


Abb. 56: Struktur von L1 im Kristall

Die Wasserstoff-Brücken entsprechen dem Bindungsmotiv **M1**. In Abb. 57 ist die Assoziation des Liganden inklusive der Wasserstoff-Brücken zu sehen. Die Positionen der H-Atome sind hier idealisiert berechnet, deshalb müssen die H1#-S1-Abstände entsprechend der NH-Standardbindungslänge angepasst werden,^[172] um den realen Wert für diese Wasserstoff-Brückenlänge zu erhalten. Da es sich bei den beiden Wasserstoff-Brücken um zwei vollkommen identische Bindungen handelt, haben sie dieselbe Bindungslänge mit 2.481 Å. Die Wasserstoff-Brücke N1#-H1#-S1 ist nicht linear aufgebaut, sondern nimmt einen Winkel von 143.88° ein. Zur Bestimmung, welche Orbitale an den Wasserstoff-Brücken beteiligt sind, wurden DFT-Berechnungen durchgeführt. In Abb. 58 sind die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeiten, der an der Wasserstoff-Brücke beteiligten Atome, dargestellt.

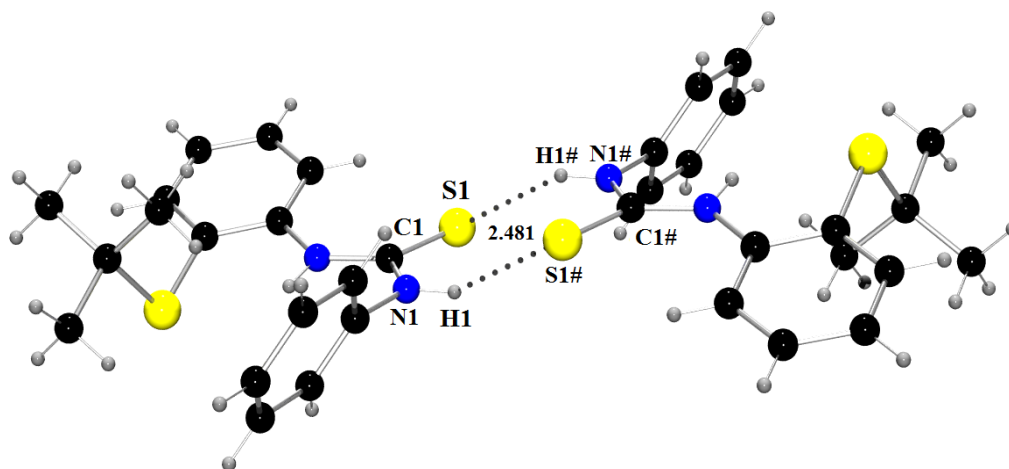


Abb. 57: Dimere Struktur von L1 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen [Abstände in Å]

Wie man in der Abbildung sehen kann, verläuft die Bindung über die π -Orbitale des Schwefels. Entsprechend der bisherigen guten Erfahrungen mit dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311+G(d,p) und dem Hybrid-Funktional rTPSSH^[167] durchgeführt. In Kap. 3.3.6 wird das hier zugrunde liegende Strukturmotiv mit bekannten Molekülstrukturen verglichen, soweit Beispiele hierfür in der Literatur unter Einbeziehung der Brücken vorhanden sind.

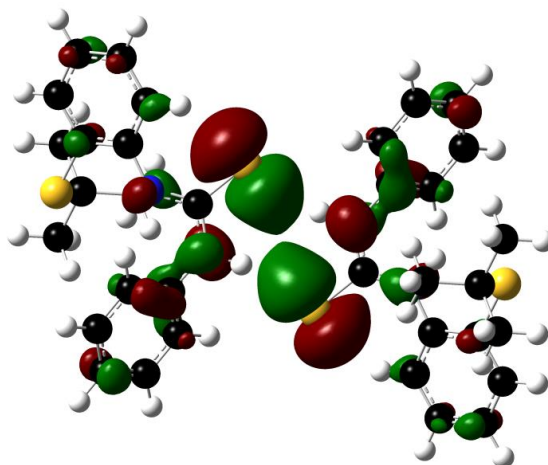


Abb. 58: Elektronenverteilung an dem Liganden L1 hinsichtlich der H-Brücken (Homo-5)

3.3.3 Die Molekülstruktur von Phenyl-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)ethyl)-thioharnstoff L3

L3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit folgenden Zellparametern: $a = 19.574(5)$, $b = 7.829(19)$, $c = 20.210(5)$ Å und $\beta = 100.53(7)^\circ$ mit einem Volumen von $3045.0(13)$ Å³ und 8 Formeleinheiten des Moleküls pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ähnelt in einigen Merkmalen dem des Liganden **L1**. Dazu gehört die Konformation der NH-Protonen an der Thioharnstoff-Funktion. Die NH-Funktionen sind in einer *trans_(S)R²*-Konformation zueinander ausgerichtet. Der Phenyl-Ring ist entgegen dieser Bindung (C→S) orientiert. Die Thioether-Funktion nimmt mit den beiden Kohlenstoffen C5 und C6 einen Winkel von ca. 101° ein und der Schwefel ist in Richtung der Schwefel-Funktion des Thioharnstoffes ausgerichtet, wohingegen der Pyridin-Ring sich in die entgegengesetzte Richtung orientiert. In Abb. 59 ist die asymmetrische Einheit des Liganden und in Tab. 28 ausgewählte Strukturparameter der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dargestellt.

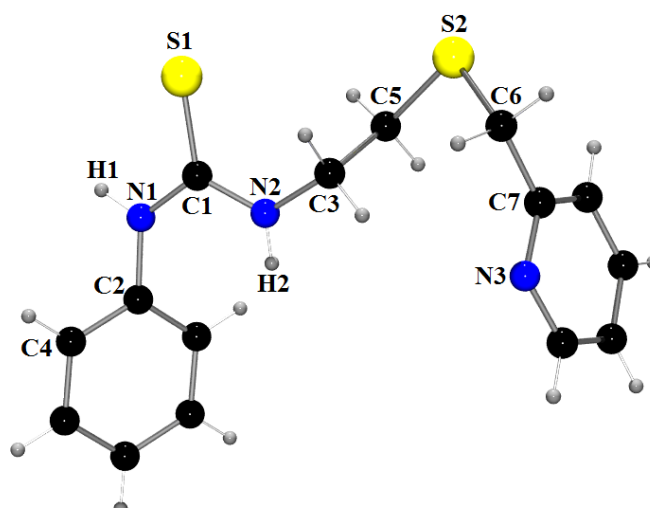


Abb. 59: Struktur von **L3** im Kristall

Tab. 28: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von **L3**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1-S1	1.685(1)	N2-C1-N1	118.61 (19)
N1-C1	1.353(1)	S1-C1-N1	119.78 (16)
N2-C1	1.358(1)	S1-C1-N2	121.61 (16)
N2-C3	1.409(1)	C1-N1-C2	128.43(18)
N1-C2	1.426(1)	C3-N2-C1	122.24(18)
S1-H1#	2.370	S1-H1#-N1#	154.14

Eine weitere Gemeinsamkeit mit der Molekülstruktur von **L1** ist ihr Bindungsmotiv. Der Ligand **L3** kristallisiert ebenfalls als dimere Struktur in dem Bindungsmotiv **M1** aus. In Abb. 60 ist die dimere Struktur inklusive der Wasserstoff-Brückenbindungen dargestellt. Bei **L3** ist der Bindungsabstand mit 2.370 Å etwas geringer als bei **L1** mit 2.481 Å. Dieses Ergebnis kann auf die zusätzlichen N-H-N_{Py}-Wasserstoff-Brücken, die über das zweite NH-Proton ausgebildet werden, und auf Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden. Dadurch werden zwei der dimeren Strukturen miteinander verbunden, wie es in Abb. 61 dargestellt ist. Bei den schwarz gestrichelten Wasserstoff-Brücken handelt es sich um die bereits von **L1** bekannten Bindungen innerhalb der dimeren Einheiten, wohingegen die rot gestrichelt eingezeichneten N-H-N_{Py}-Brücken zu den Verknüpfungen der Dimere führen.

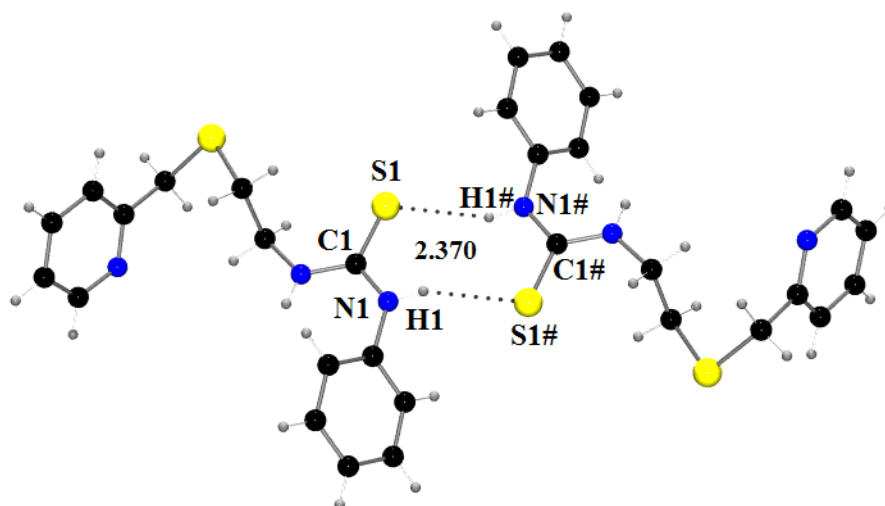


Abb. 60: Dimere Struktur von L3 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen [Abstände in Å]

Diese Wasserstoff-Brückenbindung ist mit 2.225 Å erwartungsgemäß etwas kleiner als die S-H-Brücke. Sie nehmen einen Winkel von ungefähr 154.14° (S1-H1#-N1#) ein.

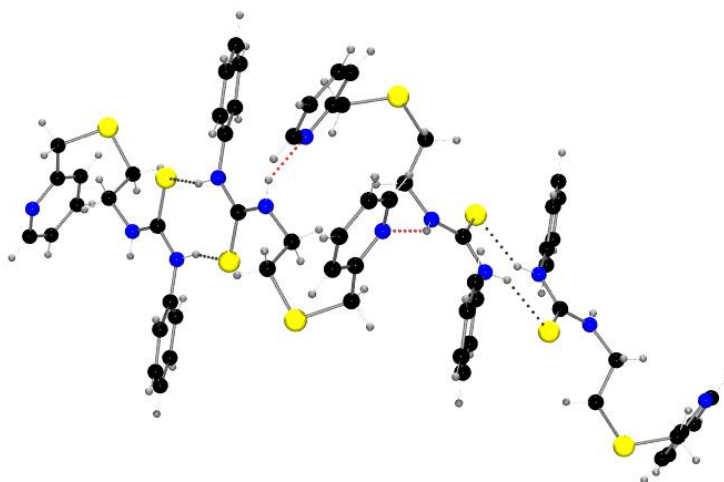


Abb. 61: Packung von L3 (ausgewählter Bereich; schwarze gestrichelte Linie: S-H-Brücke; rot gestrichelte Linie: N-H-Brücke zur Pyridin-Funktion)

Zur Bestimmung der beteiligten Orbitale wurde auch für dieses Dimer eine DFT-Berechnung durchgeführt. In Abb. 62 sind die besetzten Orbitalen des Schwefels dargestellt, die in Richtung der H-Atome zeigen und hauptsächlich verantwortlich sind für die H-Brücken. Das bindende Orbital ist auch in diesem Fall wieder ein p - π -Orbital, und zwar das HOMO-3. Durch die kürzere Wasserstoff-Brücke kann man hier sogar eine Überlappung der Orbitale erkennen.

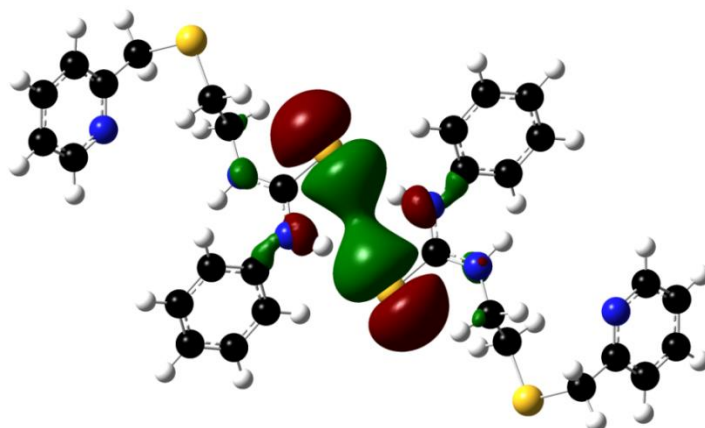


Abb. 62: Besetztes Orbital des Liganden L3 hinsichtlich der H-Brücken (Homo-3)

3.3.4 Die Molekülstruktur von (2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-(3-(methylthio)propyl)thioharnstoff **L4**

L4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Zellparametern: $a = 19.453(5)$, $b = 10.019(2)$, $c = 8.885(2)$ Å und $\beta = 101.916(5)^\circ$ mit einem Volumen von $1694.4(7)$ Å³ und vier Formeleinheiten des Moleküls pro Elementarzelle. Er ähnelt mit seinem Amin-Rest dem Liganden **L1**. Jedoch ist der Substituent an N1 keine Phenyl-Gruppe mehr, sondern eine aliphatische Methyl-Thioether-Gruppe, die über einen Propylenspacer an der Thioharnstoff-Gruppe gebunden ist. Der Amin-Rest ist ähnlich orientiert wie bei **L1**. Der Propylenspacer und der Schwefel der Thioether-Funktion liegen relativ gut in einer Ebene mit der Thioharnstoff-Funktion, jedoch steht die Methyl-Gruppe in einem Winkel von 99.13° (C6-S2-C8) aus dieser Ebene heraus, ähnlich wie die *tert*-Butylthioether-Gruppe mit einem C5-S3-C7-Winkel von 101.89° (siehe Abb. 63). Die C1-S1-Bindungslänge ist mit 1.691 Å vergleichbar mit den Bindungslängen der dimeren Strukturen (**L1/L3**: 1.685 Å), jedoch geringfügig verlängert. In Tab. 29 sind einige ausgewählte Strukturparameter dargestellt. Weitere Informationen sind dem Anhang zu entnehmen. Wie es bei den hier diskutierten und vielen anderen Thioharnstoffen der Fall ist, bilden diese Wasserstoff-Brückenbindungen aus, die zu dimeren Strukturen führen. **L4** bildet ebenfalls Wasserstoff-Brücken aus, jedoch wird hier eine andere Art von Bindungsmotiv verwendet. Es handelt sich nicht um ein Dimer, sondern um eine Aneinanderreihung von einzelnen Molekülen, die eine unendlich lange Kette bilden. Es handelt sich um das beschriebene Bindungsmotiv **M2**. Die NH-Protonen nehmen eine *cis*-Konformation zueinander. Sie bilden beide eine Brücke zu demselben Schwefel-Atom der Thioharnstoff-Gruppe eines weiteren Moleküls des Liganden aus.

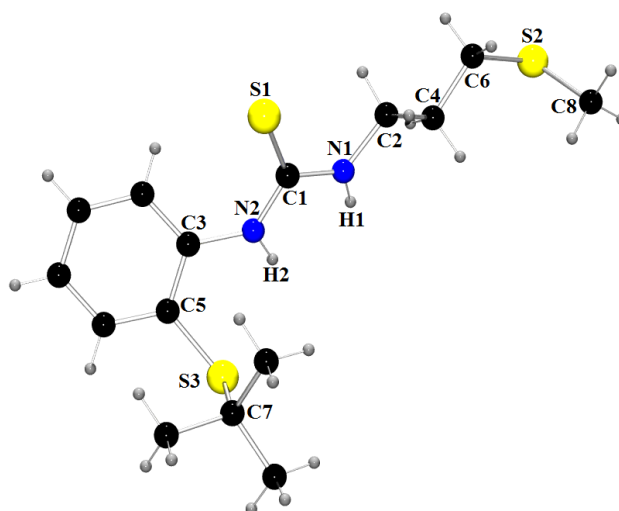


Abb. 63: Struktur von L4 im Kristall

Tab. 29: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von L4

Bindungslängen und Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-S1	1.691(2)	S1-H2#	2.774	N2-C1-N1	114.24(2)
N1-C1	1.335(3)	C2-C4	1.504(3)	S1-C1-N1	120.98(17)
N2-C1	1.361(3)	C4-C6	1.514(3)	S1-C1-N2	124.75(17)
N2-C3	1.407(3)	C3-C5	1.418(3)	C1-N1-C2	124.80(19)
N1-C2	1.454(3)	S3-C7	1.860(2)	C3-N2-C1	130.48(19)
S1-H1#	2.350	S2-C8	1.791(3)	S1-H1#-N1#	175.66
---	---	---	---	S1-H2#-N2#	151.30

Diese Ketten verlaufen nicht linear und sind auch nicht symmetrisch aufgebaut. Die S-H-Brücke an N1 ist mit 2.350 Å deutlich kürzer als die Brücke über den N2-Stickstoff, die 2.774 Å lang ist. In Abb. 64 ist ein Ausschnitt aus der Kette, bestehend aus zwei einzelnen Molekülen, zu sehen. Die beiden Thioharnstoff-Einheiten nehmen einen Winkel von 89.98° zueinander ein und stehen damit senkrecht aufeinander. Der Winkel zwischen den beiden Wasserstoff-Brücken und dem Schwefel-Atom (H2#-S1-H1#) beträgt 44.10° und die N1/2#-H1/2#-S-Winkel an den Brücken betragen 175.66 und 151.30°. Damit ist eine der Brücken fast linear aufgebaut und der Winkel der Zweiten liegt in einer ähnlichen Größenordnung, wie es bei den Liganden der Fall gewesen ist, die Dimere ausbilden. Zur Bestimmung, ob dieselben Orbitale, wie bei den dimeren Strukturen des Bindungsmotives **M1**, an dieser Art von Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligt sind, wird hier ebenfalls eine DFT-Berechnung durchgeführt.

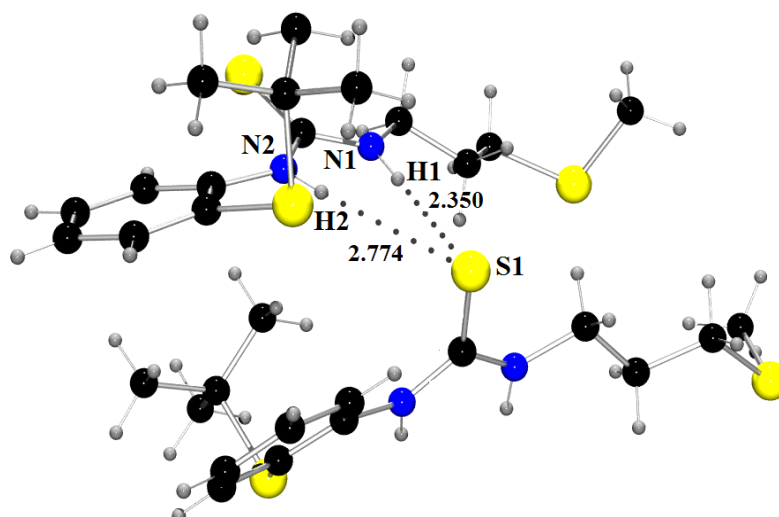


Abb. 64: Zwei Glieder aus der Kette von L4 [Abstände in Å]

Diese wird aufgrund des hohen Rechenaufwandes nur von zwei Gliedern einer Kette durchgeführt. In Abb. 65 sind einige Orbital-Bilder für die passenden Elektronenverteilungen dargestellt, in denen, wie bereits zuvor, die Bindungen über die p - π -Orbitale ausgebildet werden.

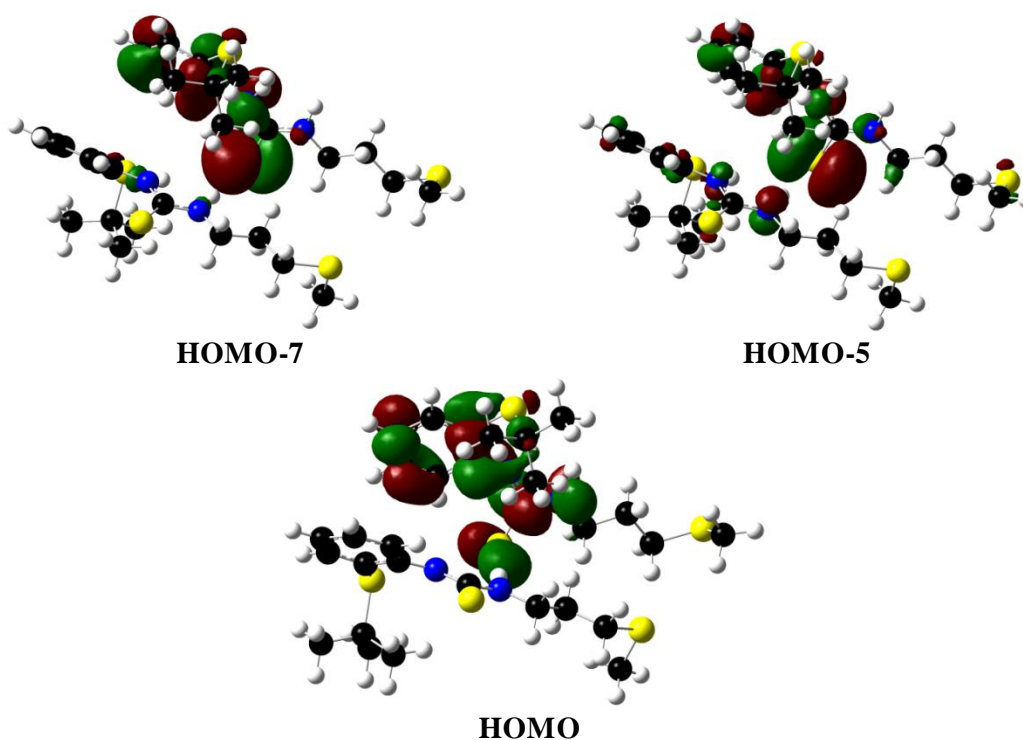


Abb. 65: Besetztes Orbital des Liganden L4 hinsichtlich der H-Brücken (HOMO, HOMO-5, HOMO-7)

3.3.5 Die Molekülstruktur von (3-(Methylthio)propyl)-3-(2-((pyridin-2-ylmethyl)thio)-ethyl)thioharnstoff **L6**

Der letzte von den vier Liganden, von denen Molekülstrukturen erhalten wurden, ist **L6** und kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Aba2* mit folgenden Zellparametern: $a = 15.8792(18)$, $b = 20.732(3)$ und $c = 9.5760(11)$ Å mit einem Volumen von $3152.5(7)$ Å³ und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung enthält dieselbe Thioether-Funktion wie **L3** und besitzt zusätzlich noch eine weitere aliphatische Thioether-Funktion, wie **L4**. Die C=S-Bindung liegt in demselben Bereich, wie bei den anderen Liganden (1.690 Å). Vergleicht man die Substituenten des Liganden mit denen von **L3** und **L4**, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Orientierung der Liganden. In **L3** ist der Pyridin-Ring entgegen der C→S-Bindung ausgerichtet, in **L6** hingegen in Richtung dieser Bindung orientiert. Weitere Strukturparameter sind der Tab. 30 und dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 30: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von **L6**

Bindungslängen und Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]	
C1-S1	1.690(2)	C2-C4	1.519(3)	N2-C1-N1	114.87(14)
N1-C1	1.348(2)	C3-C5	1.526(3)	S1-C1-N1	121.58(15)
N2-C1	1.344(2)	C5-S3	1.813(2)	S1-C1-N2	123.55(14)
N2-C3	1.456(2)	S3-C7	1.820(2)	C1-N1-C2	123.90(16)
N1-C2	1.449(3)	---	---	C3-N2-C1	123.78(16)
S3-H1#	2.679	---	---	S1-H1#-N1#	150.53
N3-H2#	2.024	---	---	N3-H2#-H2#	152.53

Wie es bei dem Bindungsmotiv **M2** der Fall gewesen ist, sind hier die NH-Protonen in einer *cis*-Konformation zueinander ausgerichtet. Bei **L6** wird das Bindungsmotiv **M3** verwendet, dass Ketten ausbildet, jedoch verlaufen diese über andere funktionelle Gruppen als bei **L4**. Die beiden Wasserstoff-Brücken werden über den Thioether-Schwefel S3 und den Stickstoff der Pyridin-Funktion ausgebildet. In Abb. 66 ist ein einzelnes Molekül des Liganden **L6** dargestellt.

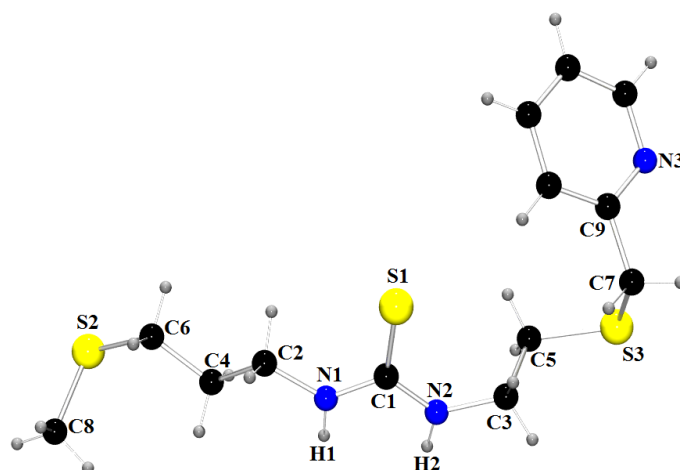


Abb. 66: Darstellung der asymmetrischen Einheit des Liganden L6

In Abb. 67 ist ein Ausschnitt von **L6** inklusive der Wasserstoff-Brückenbindungen dargestellt. Die S-H-Brücke wird über den Wasserstoff an N1 ausgebildet und die Bindungslänge beträgt 2.679 Å, wohingegen die N-H \cdots N_{Py}-Brücke an N2 deutlich kürzer ist mit 2.024 Å. Beim Liganden **L3**, der dieselben funktionellen Gruppen aufweist, werden die Brücken über den Thioharnstoff-Schwefel ausgebildet und die N-H \cdots N_{Py}-Brücke ist kein Teil der dimeren Struktur, sondern ein Bindeglied zwischen zwei dimeren Einheiten. Die Wasserstoff-Brücken sind nicht linear aufgebaut. Sie S-H1#-N1#-Brücke hat einen Winkel von 150.43° und die N2#-H2#-N3-Brücke einen von 152.53°.

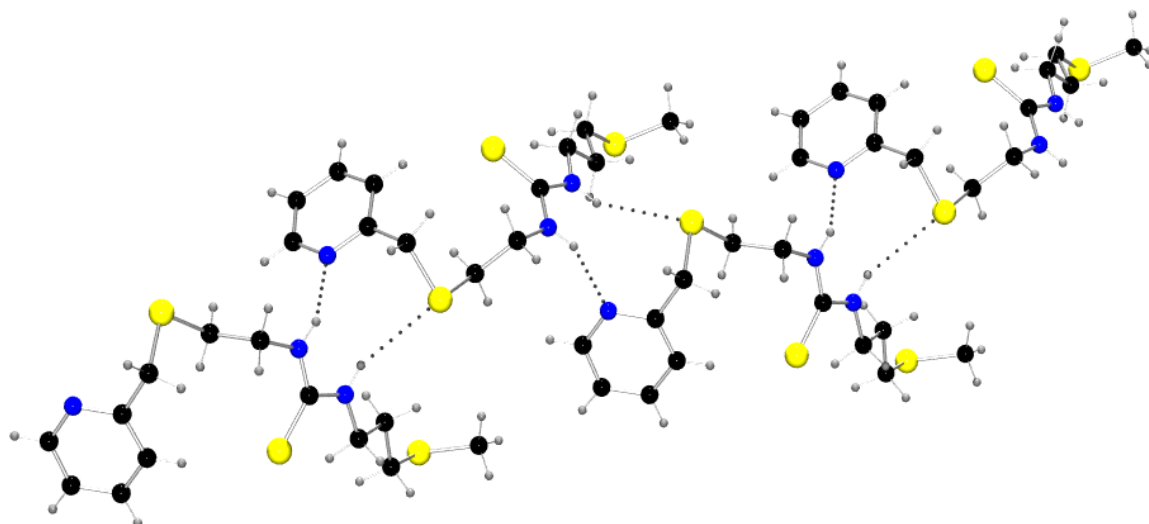


Abb. 67: Struktur von L6 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen

Zur Bestimmung der, an der Bindung beteiligten Orbitale wurde eine DFT-Berechnung anhand einer dimeren Einheit durchgeführt. In Abb. 68 ist das Orbital-Bild für die an der Brücke

beteiligten Molekülorbitale dargestellt, in denen sowohl die Bindungen der S-H- und N-H-Brücken über die p- π -Orbitale ausgebildet werden.

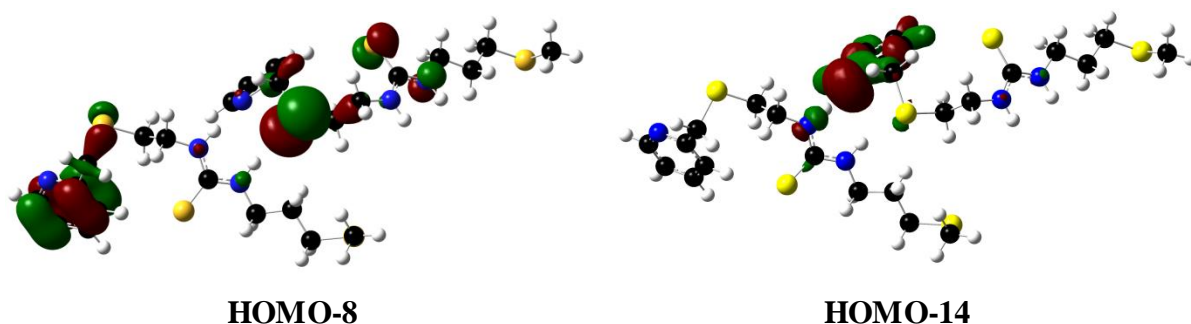


Abb. 68: Besetzte Orbitale an der Thioether-Funktion S3 des Liganden L6 hinsichtlich der H-Brücken (HOMO-8 (S-H) und HOMO-14 (N-H))

3.3.6 Vergleich mit literaturbekannten Molekülstrukturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Bindungsmotive der Molekülstrukturen der synthetisierten Liganden mit bekannten Molekülstrukturen mit ähnlichen Bindungsmotiven verglichen. Da von dem Bindungsmotiv **M3** kein vergleichbares System in der CCDC zu finden ist, wird es hier nur mit den anderen Bindungsmotiven verglichen.

Für den Vergleich wird der unsubstituierte Thioharnstoff herangezogen, der sowohl Bindungsmotiv **M1** als auch **M2** in seiner Molekülstruktur beinhaltet. In Abb. 69 ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von *Elcombe & Taylor* aus dem Jahr 1968 dargestellt.^[173]

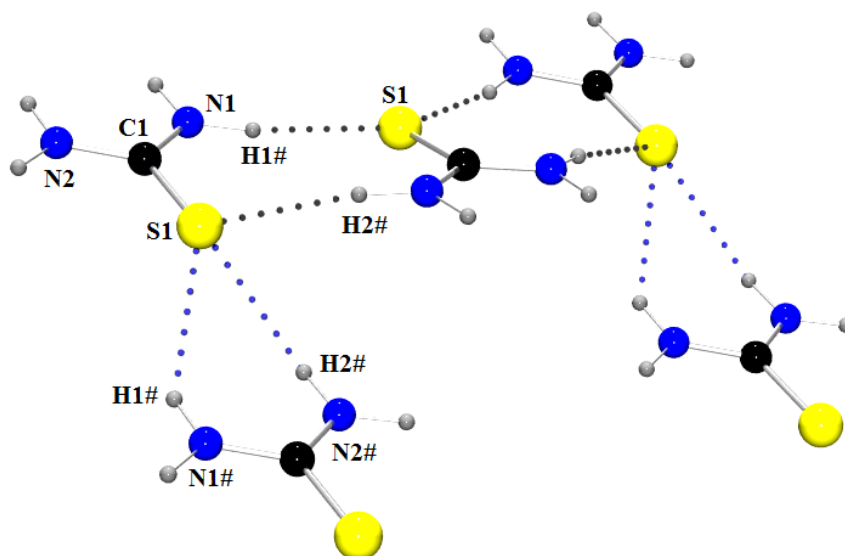


Abb. 69: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Thioharnstoff V1 (THIOUR02; Schwarze H-Brücken = Dimer; Blaue H-Brücken = Kette)^[173]

Eine weitere Vergleichsstruktur ist der 1,3-Dimethylthioharnstoff **V2** von Jones *et al.* aus dem Jahr 2013 (siehe Abb. 70).^[174] In dieser Molekülstruktur ist keine kettenartige Polymerstruktur vorhanden. Die dimeren Einheiten werden über das in der Molekülstruktur enthaltene Dioxan unter Bildung einer N-H···O-Wasserstoff-Brückenbindung miteinander verknüpft.

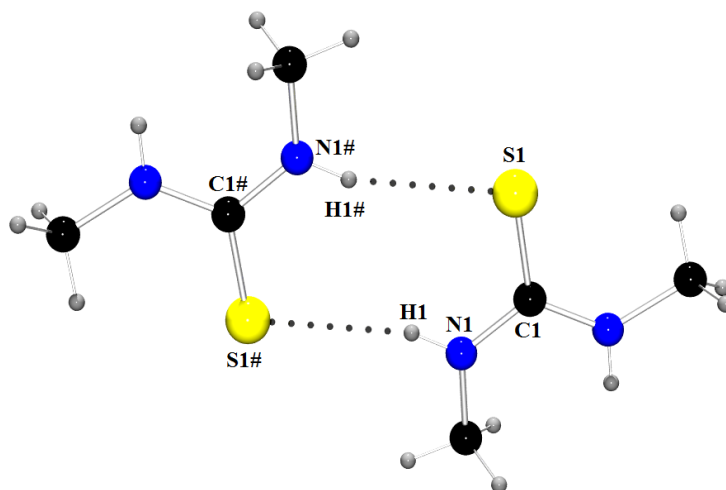


Abb. 70: Dimere Struktur (inklusive H-Brücken und ohne Dioxan) aus der Molekülstruktur von 1,3-Dimethylthioharnstoff V2 (OFIZAG)^[174]

Da es sich bei diesen Beispielen immer um über Wasserstoff-Brücken assoziierte Dimere handelt, wird der Ethylthioharnstoff **V3** als weitere Vergleichsstruktur herangezogen, da er nur einzelne dimere Einheiten bildet (siehe Abb. 71).^[175] Diese einzelnen dimeren Einheiten sind als solche in den Liganden **L1** und **L3** vorhanden.

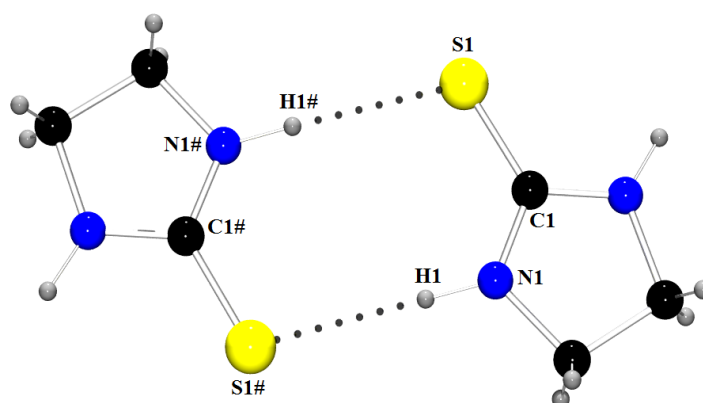


Abb. 71: Dimere Struktur (inklusive H-Brücken) aus der Molekülstruktur von Ethylthioharnstoff V3 (ETTHUR)^[175]

Um eine bessere Übersicht über die strukturellen Merkmale der einzelnen Liganden und Vergleichsstrukturen zu erhalten, werden in der folgenden Tabelle ausgewählte Bindungslängen und -winkel zum Vergleich gegenübergestellt.

Bindungslängen und Abstände [Å]								
	M1		M2	M3	V1 ^[173]		V2 ^[174]	V3 ^[175]
	L1	L3	L4	L6	Kette	Dimer		
C1-S1	1.685(1)	1.685(1)	1.691	1.690	1.723	1.728	1.711	1.708
N1-C1	1.353(1)	1.353(1)	1.335	1.348	1.334	1.334	1.339	1.315
N2-C1	1.358(1)	1.358(1)	1.361	1.344	1.334	1.334	1.339	1.328
N2-C3	1.409(1)	1.409(1)	1.407	1.456	---	---	1.457	1.461
N1-C2	1.426(1)	1.426(1)	1.454	1.449	---	---	1.454	1.480
S1-H1#	2.481	2.370	2.350	---	2.669	2.353	2.351	2.579
S1-H2#	---	---	2.774	---	2.669	2.415	---	---
S3-H1#	---	---	---	2.679	---	---	---	---
N3-H2#	---	---	---	2.024	---	---	---	---
Bindungswinkel [°]								
N2-C1-N1	115.21(1)	118.61 (19)	114.24	114.86	117.22	117.72	117.26	110.15
S1-C1-N1	118.28(9)	119.78 (16)	120.97	121.59	121.40	121.14	119.96	126.24
S1-C1-N2	126.50(9)	121.61 (16)	124.75	123.55	122.38	121.14	122.78	123.55
S1-H1#- N1#	143.88	154.14	175.66	150.53	135.26	169.50	162.16	150.95
S1-H2#- N2#	---	---	151.30	---	135.25	170.34	---	---
H2#-S1- H1#	---	---	44.10	---	49.24	---	---	---
N3-H2#- H2#	---	---	---	152.53	---	---	---	---

Der prägnanteste Unterschied zwischen den hier hergestellten Thioharnstoffen und den Vergleichsstrukturen ist die Substitution der beiden NH-Funktionen. Die hergestellten Liganden besitzen eine unterschiedliche Substitution an N1 und N2, wohingegen diese bei den Vergleichsstrukturen identisch aufgebaut sind. Die Substituenten der Vergleichsstrukturen sind entweder H-Atome (**V1**), Methyl-Gruppen (**V2**) oder inklusive der NH-Funktionen ein Imidazol-Ring (**V3**). Bei den Strukturen, die hier synthetisiert worden sind und sich für den Vergleich eignen (**L6** folgt keinem bekannten Bindungsmotiv für Thioharnstoffe), ist immer einer der Substituenten ein aromatischer Ring. Die Elektronegativität des Schwefels wächst aufgrund der konjugierten Wechselwirkungen zwischen der C-S-Bindung und den freien

Elektronenpaaren von einem oder mehreren am Stickstoff gebundenen Substituenten wie den aromatischen Ringen.^[176] Dies korreliert mit den im Durchschnitt etwa um 0.03 Å kleineren CS-Bindungslängen der asymmetrisch und aromatisch substituierten Thioharnstoffe gegenüber der Bindungslänge von etwa 1.72 Å bei den Vergleichsstrukturen.

Die meisten anderen Bindungslängen und –winkel liegen in ähnlichen Bereichen. Die Bindungslängen der S··H-Brücken der dimeren Strukturen liegen bei den Vergleichsstrukturen in einem Bereich von etwa 2.35-2.60 Å. Das ist auf die Wasserstoff-Brücken der Liganden **L1** und **L3** übertragbar. Der Ligand **L4**, der die kettenartige Struktur ausbildet, besitzt zwei unterschiedlich große H-Brücken mit Abständen von 2.350 und 2.774 Å. Die Vergleichsstruktur **V1** besitzt ebenfalls eine solche kettenartige Struktur, jedoch ist sie hier symmetrisch aufgebaut und die Brücken besitzen beide eine Bindungslänge von 2.669 Å. Mittelt man die beiden Wasserstoff-Brückenbindungslängen, so erhält man einen Wert von 2.562 Å, der sehr gut zu der Bindungslänge der Vergleichsstruktur passt. Auch die H2#-S1-H1#-Winkel liegen in vergleichbaren Größenordnungen mit 44.10° für **L4** und 49.29° für die Kettenstruktur in **V1**. In den S1-H-N-Winkeln zeigt sich deutlich die Asymmetrie der Kette in **L4**. Während in **V1** die Winkel S1-H1#-N1# und S1-H2#-N2# identisch sind, ist die Brücke an H1# mit 175.66° nahezu linear aufgebaut, und der zweite Winkel ist mit 151.30° ebenfalls deutlich größer als der Winkel in **V1** mit 135.25°.

Die Brücken-Bindungswinkel bei den dimeren Strukturen liegen alle in einem Bereich von etwa 140-170°. Die Winkel der synthetisierten Liganden nehmen Werte, die sich im unteren Bereich befinden, an. In den Vergleichsstrukturen sind teilweise (**V2**) auch Co-Moleküle eingebettet, was bei den hier beschriebenen Varianten nicht der Fall gewesen ist. Es ist jedoch höchstens ein geringfügiger Einfluss auf die Bindungsparameter der Wasserstoff-Brücken zwischen den einzelnen Moleküleinheiten des Dimers zu verzeichnen.

Für den Liganden **L6** ist kein passendes Bindungsmotiv in der Literatur bekannt. Jedoch stimmen die Bindungslängen und –winkel relativ gut mit den dimeren Vergleichsstrukturen überein.

Kapitel 4: Kupfer-Komplexe mit Thioharnstoffen als Liganden

4.1 Synthetische Aspekte

Um die Koordinationseigenschaften der Thioharnstoffe zu untersuchen, wurden sie mit verschiedenen Kupfersalzen im Verhältnis 1:1 oder 2:1 (Ligand : Metallsalz) in einer Glove-Box umgesetzt. Synthesen mit wasserhaltigen Metallsalzen führte zur Entstehung von elementarem Schwefel, weswegen der Ausschluss von Wasser bei diesen Reaktionen eine zwingende Voraussetzung ist. Zu den eingesetzten Kupfersalzen zählen CuX , CuX_2 ($\text{X} = \text{Br}$, Cl , I), Cu(II)triflat und Cu(I)thiophenolat . Bei den Umsetzungen entsteht meist ein Feststoff, der sich farblich von den eingesetzten Edukten unterscheidet. Diese Feststoffe sind in der Regel jedoch schwerlöslich und es konnte kein geeignetes kristallines Material isoliert werden. Die meisten kristallinen Produkte, die erhalten werden konnten, wurden aus Umsetzungen mit dem Liganden **L1** isoliert (**K1**, **K3**, **K5**). Zwei weitere Komplexe **K2** und **K4** konnten mit dem Liganden **L10** kristallin isoliert werden. Ansätze mit weiteren Thioharnstoff-Liganden unter Variation der Gegenionen (BF_4^- , PF_6^-), der Temperatur (-18°C , Erhitzen und langsam abkühlen) und der Lösungsmittel (THF, DCM, MeOH, Aceton) führten nicht zu Kristallisationserfolgen. Bei den meisten Komplexen scheiterten diese Versuche aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und sie fielen als amorpher oder feinkristalliner Feststoff wieder aus. Die Komplexe, von denen kristallines Material erhalten werden konnte, werden in den folgenden Kapiteln charakterisiert und mit ähnlichen Komplexmustern verglichen. Einige der Komplexe wurden im Rahmen der von mir betreuten Bachelorarbeiten von Maïke Amen und Sun Li synthetisiert und charakterisiert. Aufgrund neuerer Erkenntnisse im Zusammenhang mit diesen Komplexen und weitergeführten Experimenten werden sie hier zur Diskussion der verschiedenen Komplexe mit einbezogen.^[165,177]

4.2 Koordinationspolymere

4.1.1 Molekülstruktur von Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$ **K1**

Die Synthese des Komplexes **K1** erfolgte durch Umsetzung von **L1** mit CuBr_2 im Verhältnis 2:1 in abs. MeCN. Die Reaktionszeit, die zu **K1** führt, ist sehr kurz. Bereits wenige Sekunden, nachdem das Metallsalz zu der Lösung des Liganden zugegeben worden ist, bildet sich ein blass gelber Feststoff. In der Reaktion wird ein Teil des Thioharnstoffes für die Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) verbraucht. Die Kristallisation des Komplexes erfolgte durch Gasphasendiffusion von

Diethylether in die Komplexlösung (in THF). In Abb. 72 ist ein Ausschnitt der Struktur dargestellt.

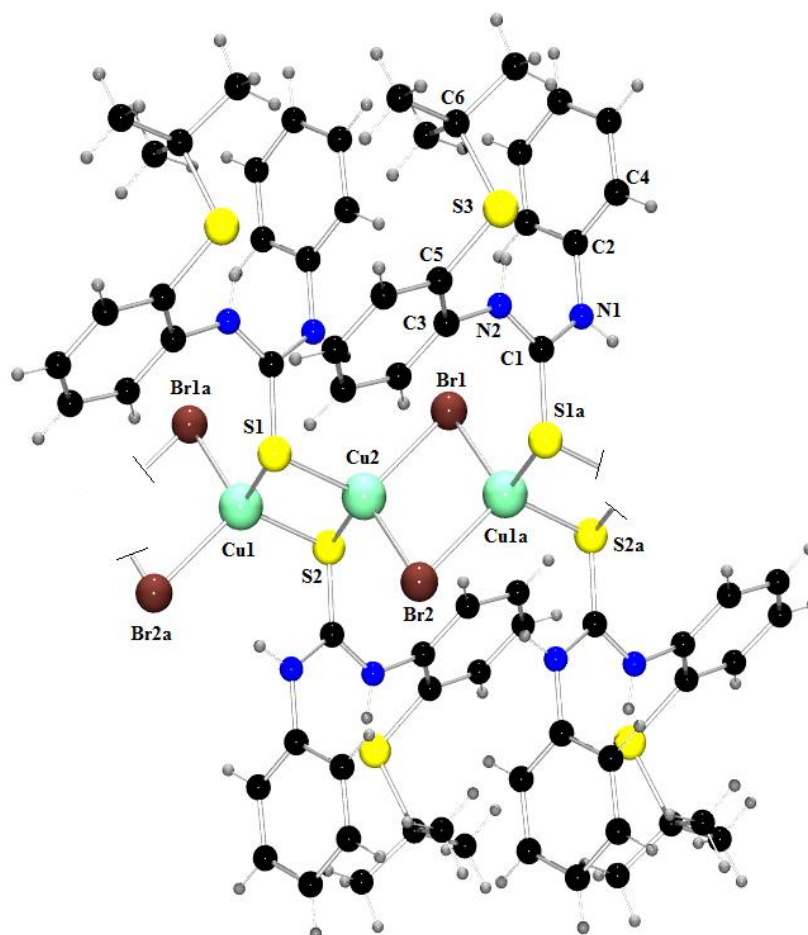


Abb. 72: Ausschnitt einer einzelnen Kette des Koordinationspolymers K1 (verkürzt)

Der Cu(I)-Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 5.604(9)$, $b = 17.316(3)$, $c = 19.110(3)$ Å und $\beta = 93.04(3)^\circ$ mit einem Volumen von $1851.7(5)$ Å³ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Kristall liegen unendliche Ketten aus spirocyclisch verknüpften alternierenden Cu_2S_2 - und Cu_2Br_2 -Heterocyclen vor. Aus diesem Grund wird dieser Komplex auch als Koordinationspolymer bezeichnet. Innerhalb des Cu_2S_2 -Ringes befindet sich ein Inversionszentrum. Die Brücken (Br und S) sind nahezu senkrecht zueinander in einem Winkel von 81.74° ausgerichtet. Die Cu-Atome werden verzerrt tetraedrisch durch je zwei Bromid- und zwei Schwefel-Atome aus der Kette koordiniert. Die Cu-Cu-Abstände zwischen den Brücken sind unterschiedlich groß. Der Abstand im $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern ist mit 2.66 Å deutlich kleiner als der Abstand zwischen den Brom-Brücken mit 2.94 Å

(siehe Abb. 73). In beiden $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Einheiten sind jeweils die sich gegenüberliegenden Bindungen, bedingt durch das Inversionszentrum, gleich lang. In beiden Fällen gibt es jeweils zwei um 0.06 \AA größere Bindungen, jedoch sind die Bindungen im Allgemeinen genau wie der Cu-Cu-Abstand in der $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Einheit deutlich länger.

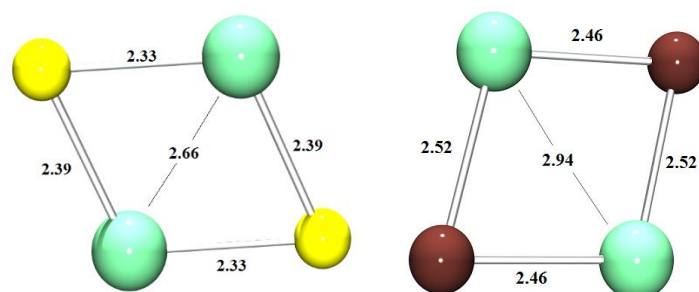


Abb. 73: Hervorgehobene $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Br}, \text{S}$) mit Bindungslängen und Abständen [\AA]

Zum Vergleich zwischen dem Liganden im Komplex und der freien Form sind im Anhang einige ausgewählte Strukturparameter dargestellt. Die C1-N2-Bindungslänge ist in beiden Formen geringfügig größer als die C1-N1-Bindungen. Die C-N-Bindungslängen sind im Komplex unwesentlich kürzer, im Gegensatz dazu ist die C1-S1-Bindung mit $1.711(3) \text{ \AA}$ bzw. $1.685(1) \text{ \AA}$ im Komplex geringfügig länger. Im freien Liganden wird eine Verlängerung der Doppelbindung deutlich, die auf die Bildung der Wasserstoff-Brücken und die damit verbundene Schwächung der C=S-Doppelbindung zurückzuführen ist. Jedoch weist diese Bindung immer noch deutlichen Doppelbindungscharakter auf, der hier durch die Bindung an das Kupfer weniger abgeschwächt wird, als es bei den Wasserstoff-Brücken der Fall ist. In der Verbindung ist immer noch eine Wasserstoff-Brückenbindung vorhanden, jedoch verläuft diese nicht mehr über den Thioharnstoff-Schwefel, sondern über das frei gewordene Proton des Thioharnstoffs und eines der Brom-Atome aus der Kettenstruktur.

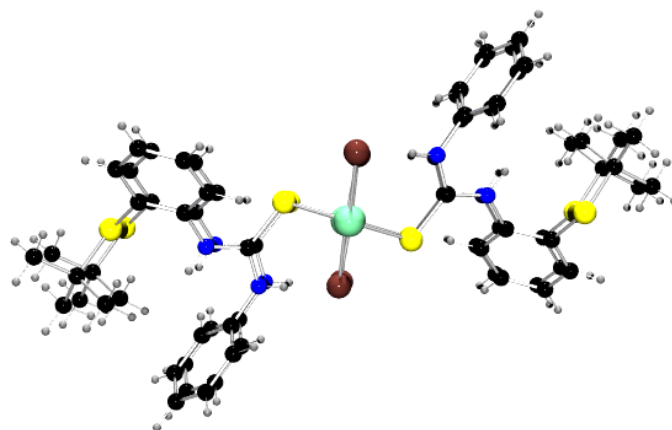


Abb. 74: Querschnitt zur Darstellung der Orientierung der Liganden am Komplex K1

Vergleicht man die Wasserstoff-Brücken miteinander, stellt man fest, dass die H \cdots Br-Brücke eine geringfügig kleinere Bindungslänge (2.313 Å) als die H \cdots S-Brücke mit 2.481 Å hat. Dieser Unterschied ist auf die höhere Elektronegativität nach *Pauling* von Brom (2.96) gegenüber dem Schwefel mit 2.58 zurückzuführen.^[178] Die Wasserstoff-Brückenbindung ist einer der Faktoren, der für den regelmäßigen Aufbau von **K1** verantwortlich ist. Abgesehen von dem N1-C1-N2-Winkel, der im Komplex sogar noch geringfügig spitzer geworden ist, nähern sich die anderen Winkel an die ideale trigonal-planare Koordination am C1-Kohlenstoff an. Weitere Strukturparameter sind im Anhang zu sehen. Einige ausgewählte Strukturparameter von **K1** sind in Tab. 31 zu sehen.

Tab. 31: Ausgewählte Strukturmerkmale von **K1**

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Cu1-S1/ S2-Cu2	2.330(1)	S1-C1	1.711(2)
Cu1-S2/ S1-Cu2	2.399(1)	N1-C1	1.333(3)
Cu1-Br1/ Br2-Cu2	2.464(1)	N2-C1	1.347(3)
Cu1-Br2/ Br1-Cu2	2.527(1)	N1-C2	1.430(3)
Cu-Cu (S-Brücke)	2.664(1)	N2-C3	1.408(3)
Cu-Cu (Br-Brücke)	2.945(1)	C4-S3	1.783(2)
Bindungswinkel [°]			
Br1a-Cu1-S2	102.82(1)	Cu1-S1-Cu2	68.55(2)
S1-Cu1-S2	111.45(2)	C1-S1-Cu1	107.78(8)
S2-Cu1-Br2a	104.37(19)	C1-S1-Cu2	107.09(8)
Br1a-Cu1-Br2a	107.69(1)	N2-C1-S1	122.86(18)
S1-Cu1-Br2a	112.54(1)	N2-C1-N1	115.00(1)
S2-Cu1-Br1a	118.16(1)	N1-C1-S1	122.10(18)
Cu2-Br1-Cu1a	72.31(1)	---	---

In Abb. 75 ist das UV/Vis-Spektrum von **K1** zu sehen, aufgenommen in Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur. In Lösung nimmt der Komplex eine gelbe Farbe an. Die Untersuchung zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei 255 und 308 nm, welche π - π^* - und n- π^* -Übergängen des Liganden zuzuschreiben sind, die jedoch nicht näher

zugeordnet werden können. In dem Wellenlängenbereich über 400 nm sind keine Absorptionsbanden zu verzeichnen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine sichtbaren MLCT- oder LMCT-Übergänge auftreten.

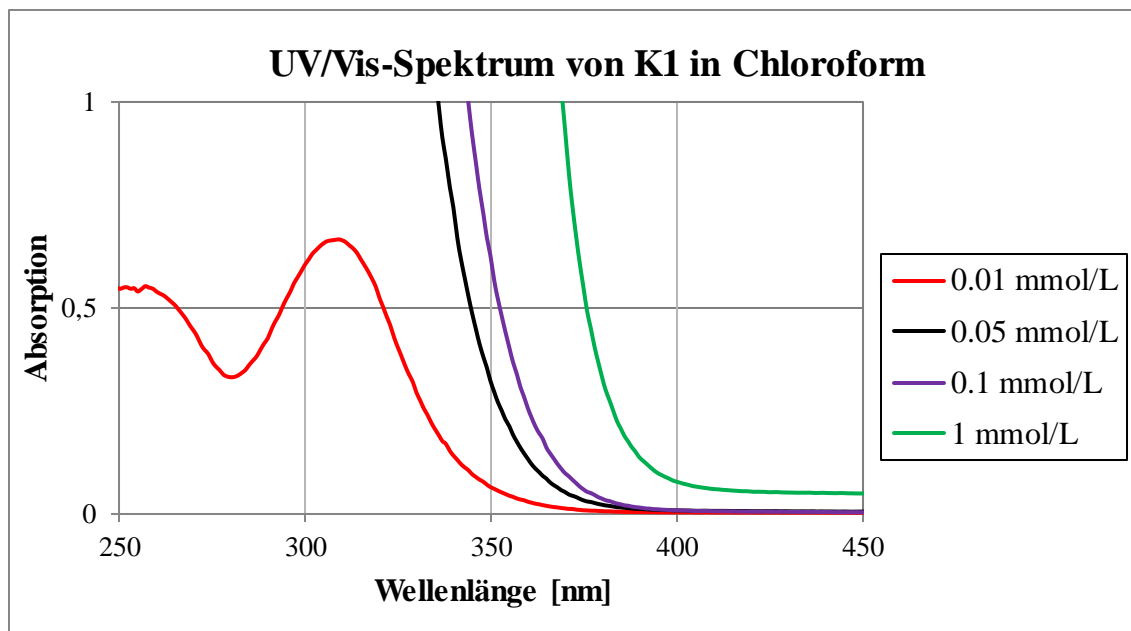


Abb. 75: UV/Vis-Spektrum von K1 (gemessen in Chloroform in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur)

Des Weiteren ist ein Cyclovoltammogramm für **K1** aufgenommen worden. Es wurde eine Lösung des Komplexes (1 mmol) in Chloroform bei Raumtemperatur mit 0.2 mol/l Bu₄NPF₆ als Leitsalz verwendet. Es zeigt jedoch nur einige irreversible Oxidationspeaks. Da diese Spektren in Lösung aufgenommen werden und dieser polymere Komplex vermutlich als solcher nicht in Lösung besteht, ist es nicht möglich die Signale, aufgrund fehlender Kenntnis über den strukturellen Aufbau des Komplexes im gelösten Zustand, zuzuordnen. In Kap. 4.4 wird diese Fragestellung genauer diskutiert.

4.1.2 Molekülstruktur von Koordinationspolymer [Cu(S^{tu(Py)}NH)Br]_n **K2**

Neben dem Koordinationspolymer **K1** konnte noch ein weiteres Koordinationspolymer kristallisiert werden. Die Umsetzung erfolgte analog, indem der Ligand **L10** mit CuBr₂ im Verhältnis 2:1 in Acetonitril umgesetzt wurde. Die Reaktionszeit ist auch in diesem Fall bemerkenswert gering, und auch hier fällt bereits nach wenigen Sekunden ein gelber Feststoff aus, der jedoch eine kräftigere gelbe Farbe aufweist als **K1**. Der Feststoff wurde in THF gelöst und zum Kristallisieren stehen gelassen. Bereits nach zwei Tagen konnte eine relativ große

Menge an kristallinem Material isoliert und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Bei dem Liganden handelt es sich um ein Thioharnstoff-Derivat mit einem Phenyl-Ring an N1 und einem Pyridin-Ring an N2. Die Molekülstruktur dieses Liganden ist bereits bekannt. Der Ligand ist käuflich zu erwerben, wurde jedoch analog zu den bisherigen Liganden auch nach der Route von *Kong et al.* synthetisiert (siehe Kap. 6.4.14). Von diesem Liganden gibt es bisher nur zwei Beispiele von Cu-Komplexen in der Literatur, und bei diesen handelt es sich um einkernige Vertreter.^[179] Ein Koordinationspolymer, wie es hier dargestellt wird, ist bisher nicht bekannt. In Abb. 76 ist ein Ausschnitt aus dem Komplex **K2** dargestellt.

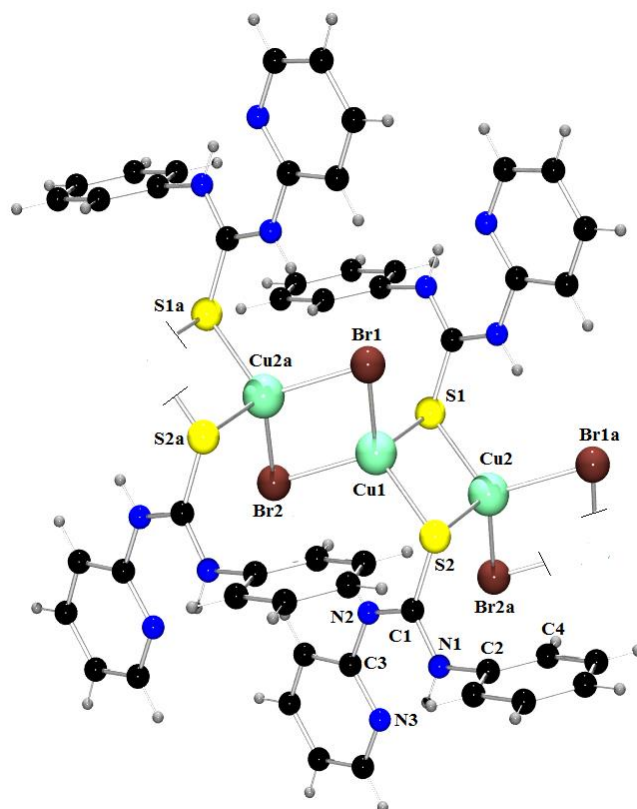


Abb. 76: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von K2

K2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Zellparametern: $a = 5.658(14)$, $b = 9.942(3)$, $c = 24.156(6)$ Å und $\beta = 90.51(5)^\circ$ mit einem Volumen von $1358.7(6)$ Å³ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Analog zu **K1** wird eine unendliche Kette aus spirocyclisch verknüpften alternierenden $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ - und $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ -Heterocyclen gebildet. Der Komplex besitzt ein Inversionszentrum in der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Einheit. Auch in diesem Komplex sind Wasserstoff-Brücken enthalten, die den regelmäßigen Aufbau verstärken. Der Ligand hat wie **L1** Wasserstoff-Brückenbindungen über die N1-H1-Funktion zum Thioharnstoff-Schwefel ausgebildet, die bei der Komplexbildung zu Gunsten einer N-H \cdots Br-Brücke jedoch aufgebrochen werden. Diese kleinen Änderungen sind auch bei dem

Koordinationspolymer **K1** aufgetreten. Ebenfalls ist eine Verlängerung der C1-S1-Bindung (von 1.682 (**L10**) auf 1.708 Å (**K2**)) zu verzeichnen. Weitere Strukturmerkmale von **L10** im Vergleich mit **K2** sind im Anhang zu sehen. Im Gegensatz zu **K1** wird der N2-C1-N1-Winkel jedoch stumpfer anstatt spitzer, wobei diese Änderung sehr gering ist.

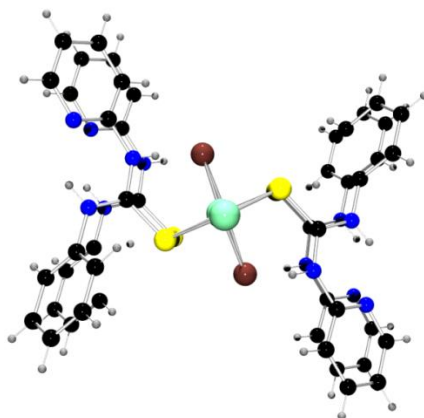


Abb. 77: Querschnitt zur Darstellung der Orientierung der Liganden am Komplex K2

K2 weist gegenüber **K1** eine deutlich regelmäßigere Struktur auf. Die Cu-Atome sind auch hier verzerrt tetraedrisch an jeweils zwei Schwefel- und zwei Brom-Atomen koordiniert. In Abb. 78 ist eine vergrößerte Darstellung der Kettenstruktur zu sehen. Die Winkel der beiden Ebenen $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ und $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ stehen mit 89.49° nahezu perfekt senkrecht zueinander. Auch die Cu-Cu-Abstände nähern sich einem Abstand von ca. 2.8 Å an (Cu-Cu_(S): 2.809 Å; Cu-Cu_(Br): 2.856 Å) (siehe Tab. 32). Der Cu-Cu-Abstand über die Brom-Atome ist zwar immer noch größer als der über die Schwefel-Atome, jedoch sind diese beiden Abstände nicht so divergent wie zuvor (Cu-Cu_(S): 2.664(1) Å; Cu-Cu_(Br): 2.945(1) Å). Weitere strukturelle Angaben sind in Tab. 32 oder im Anhang zu finden.

Der Vergleich zwischen **K1** und **K2** verdeutlicht, dass beide Formen zu einem stabilen Cu(I)-Komplex führen.

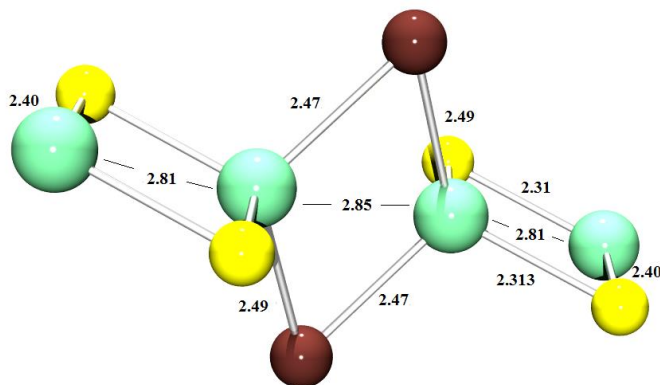


Abb. 78: Vergrößerte Darstellung der Kettenstruktur von K2 (ohne N, C, H)

Tab. 32: Ausgewählte Strukturmerkmale von **K2**

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Cu1-S2/ S1-Cu2	2.313(13)	S1-C1	1.708(4)
Cu1-S1/ S2-Cu2	2.405(13)	N1-C1	1.330(5)
Cu1-Br2/ Br1-Cu2	2.471(8)	N2-C1	1.350(5)
Cu2-Br2/ Br1-Cu1	2.492(8)	N1-C2	1.445(5)
Cu-Cu (S-Brücke)	2.809(12)	N2-C3	1.409(5)
Cu-Cu (Br-Brücke)	2.856(12)	H1#-Br	2.414
Bindungswinkel [°]			
Br1-Cu1-S2	109.96(4)	Cu1-S1-Cu2	73.04(4)
S1-Cu1-S2	106.96(4)	C1-S1-Cu1	99.46(15)
S2-Cu1-Br2	116.59(3)	C1-S1-Cu2	110.64(16)
Br1-Cu1-Br2	109.72(3)	N2-C1-S1	120.90(3)
S1-Cu1-Br2	107.14(4)	N2-C1-N1	118.10(4)
S2-Cu1-Br1	106.34(3)	N1-C1-S1	120.90(3)
Cu2a-Br1-Cu1	70.29(3)	---	---

Auch wenn davon ausgegangen werden muss, dass es sich bei der Verbindung in Lösung nicht mehr um das Koordinationspolymer handelt, wurde die Lösung mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht.

Für die optischen Spektren wurde der Komplex in THF gelöst, in dem er eine gelbe Lösung bildet. Anders als **K1**, das an Luft augenscheinlich stabil ist, verändert dieser Komplex auch im Feststoff seine Farbe und wird grünlich. Das deutet darauf hin, dass Cu(I) oxidiert wird, was bei Cu(I)-Komplexen zu erwarten ist. In Abb. 79 ist das optische Spektrum dargestellt, aufgenommen bei verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur. Das Spektrum zeigt nur eine Bande bei etwa 310 nm, die wahrscheinlich auf π - π^* - und n - π^* -Übergänge innerhalb des Liganden-Systems zurückzuführen ist. Weitere Übergänge bei höheren Wellenlängen sind auch bei hohen Konzentrationen nicht zu sehen.

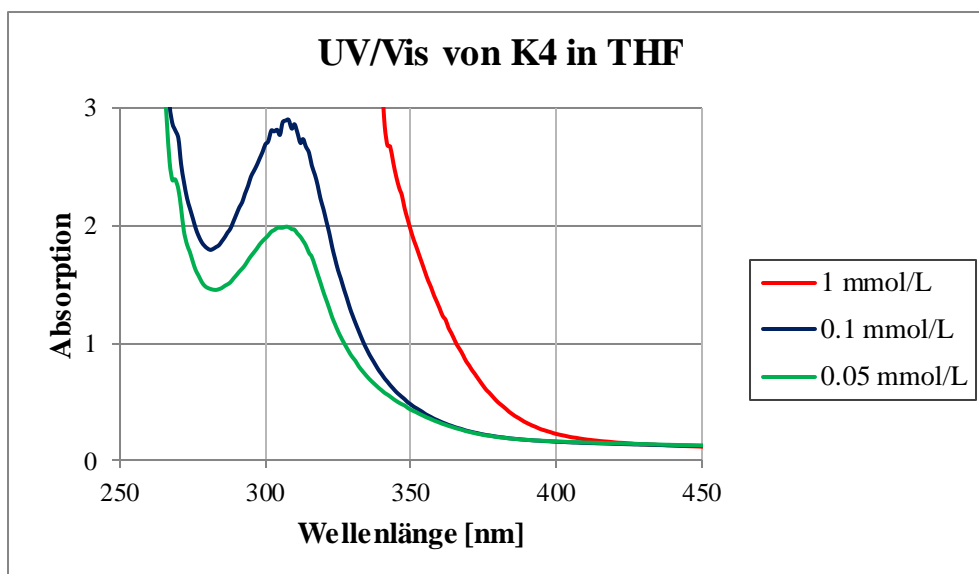


Abb. 79: UV/Vis-Spektrum von K2 (gemessen in THF in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur)

Das Cyclovoltammogramm von **K2** wurde im Bereich von -0.4 bis 0.6 V aufgenommen. Es wurde eine Lösung des Komplexes in THF (1 mmol) bei Raumtemperatur mit 0.2 mol/l Bu_4NPF_6 als Leitsalz verwendet. Das Spektrum wurde gegen Ferrocenium/Ferrocen normiert und ist in Abb. 80 dargestellt. Es zeigt einen Oxidationspeak bei 0.258 V und einen Reduktionspeak bei 0.022 V. Da keine genauen Kenntnisse darüber vorhanden sind, in welcher Form das Koordinationspolymer in Lösung vorliegt, ist eine Zuordnung der Peaks nicht möglich.

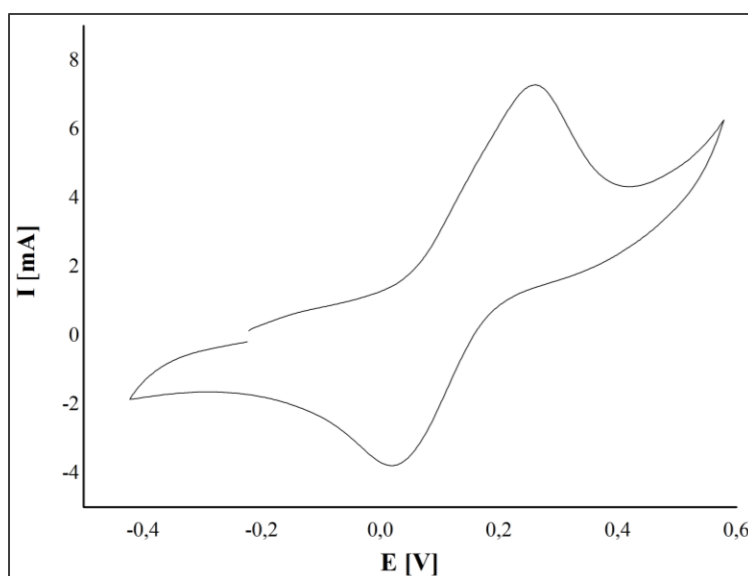


Abb. 80: CV-Spektrum von K2 vs. Ferrocenium/Ferrocen im Bereich von -0.4 bis 0.6 V in THF

4.1.3 Vergleich mit bekannter Molekülstruktur

Zum Vergleich wird ein Koordinationspolymer mit einem Triazol-Derivat als Liganden (HAYCOB)^[180,181] herangezogen. Die Vergleichsstruktur **V4** ist, ebenso wie die synthetisierten Komplexe, ein Koordinationspolymer (siehe Abb. 81) und wird hier exemplarisch für ähnliche Komplexe zum Vergleich verwendet.^[182] Der Aufbau der Polymerkette ist identisch zu den Komplexen **K1** und **K2**. Bei dem Liganden handelt es sich um ein vergleichsweise sterisch weniger anspruchsvolles Triazol-Derivat. Zur besseren Übersicht sind in der folgenden Tabelle einige ausgewählte Bindungslängen dargestellt.

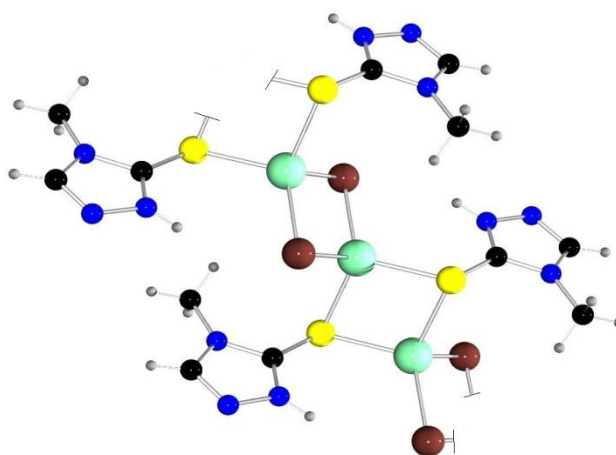


Abb. 81: Vergrößerung der kupferhaltigen Spezies V3 (HAYCOB)^[180]

Tab. 33: Ausgewählte Bindungslängen der der Strukturen **V4**, **K1** und **K2** (ohne Fehlerangaben)

Bindungslänge [Å]			
	K1	K2	V4
C1-S1	1.711	1.708	1.709
Cu-Cu (X)	2.945	2.809	2.774
Cu-Cu (S)	2.664	2.856	2.825
S1-Cu1	2.339	2.405	2.401
S2-Cu1	2.330	2.313	2.312
X1-Cu1	2.527	2.492	2.508
X2-Cu2	2.464	2.471	2.464

Beim Vergleich der Bindungslängen der Vergleichsstruktur mit den Komplexen zeigen sich viele Gemeinsamkeiten, jedoch auch einige deutliche Unterschiede. Im Gegensatz zu **V4** und

K2 sind bei **K1** die beiden Cu-Cu-Abstände unterschiedlich. Bei allen Strukturen treten jeweils ein größeres und ein kleineres Bindungspaar bei den Cu-Br- und den Cu-S-Bindungen auf, und diese liegen alle in vergleichbaren Größenordnungen. Auch die Bindungswinkel der drei Komplexe liegen in vergleichbaren Größenordnungen. In Tab. 34 sind einige ausgewählte Bindungswinkel zu sehen.

Tab. 34: Ausgewählte Bindungswinkel von **V4**, **K1** und **K2** (ohne Fehlerangaben)

Bindungswinkel [°]			
	K1	K2	V4
Cu-S-Cu	68.55	73.04	73.60
S-Cu-S	111.45	106.96	106.40
X-Cu-X	107.65	109.72	112.18
Cu-X-Cu	72.31	70.28	67.82

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die strukturellen Eigenschaften dieser Koordinationspolymere in weiten Teilen auf andere übertragbar sind, und dass sie nach Möglichkeit eine Form mit ähnlichen Cu-Cu-Abständen anstreben.

4.3 Zweikernige Cu(I)-Komplexe

4.3.1 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ **K3**

Neben den Koordinationspolymeren konnten im Rahmen dieser Arbeit auch zweikernige Komplexe isoliert und charakterisiert werden. $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ **K3** ist einer von zwei zweikernigen Komplexen, die in Kap. 4.3 dargestellt werden. Es handelt sich dabei um einen Cu(I)-Komplex, der auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden konnte. **K1** kann hierfür als Edukt dienen. Nach Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent des Liganden in THF bei RT, entsteht **K3** bereits nach wenigen Minuten als gelber Feststoff. Ein zweiter Syntheseweg ist die Umsetzung von drei Äquivalenten des Liganden **L1** mit CuBr_2 in MeCN bei RT. Auch bei diesem Mechanismus dient ein Äquivalent des Liganden als Reduktionsmittel. Umsetzungen mit CuBr , um einen Syntheseschritt (Reduktion von Cu^{2+}) zu umgehen, führten zu keinem charakterisierbaren Produkt. Der Ligand besitzt als eine mesomere Grenzstruktur die Thiolat-Form, die in dem Mechanismus für alle charakterisierten Komplexe eine wichtige Rolle

spielt. Bei der Reaktion bildet sich wahrscheinlich eine kationische Disulfid-Spezies. Da die beiden Umsetzungen sich nur in der Bromid-Konzentration unterscheiden, muss ein Überschuss an Brom-Atomen ein wichtiges Detail bei der Herstellung sein. Denkbar ist, dass sie die kationische Disulfid-Spezies stabilisieren und somit eine erneute Umsetzung mit dem Komplex verhindern.

Der Komplex **K3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den folgenden Zellparametern: $a = 10.428(6)$, $b = 12.054(7)$, $c = 14.961(9)$ Å, $\alpha = 79.01(1)$, $\beta = 83.24(1)$ und $\gamma = 72.68(1)^\circ$ mit einem Volumen von $1758.58(18)$ Å³ und einer Formeleinheit des Komplexes pro Elementarzelle. Die beiden Cu(I)-Atome werden verzerrt tetraedrisch von drei Schwefel- und einem Brom-Atom koordiniert. In Abb. 82 ist der Komplex dargestellt.

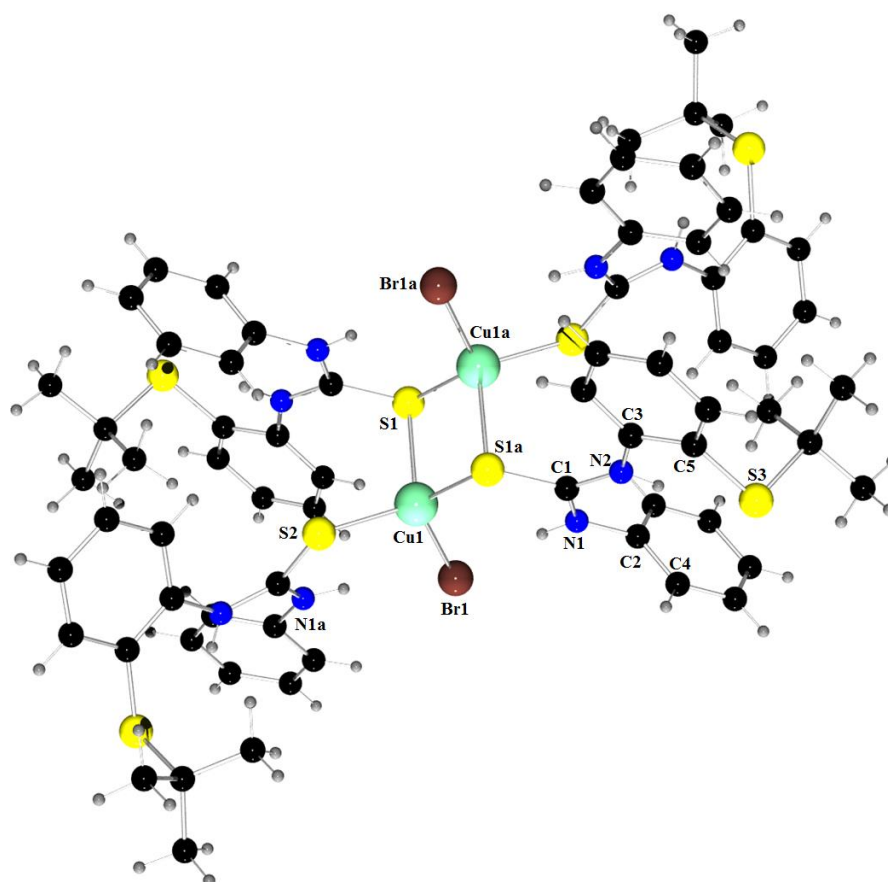


Abb. 82: Darstellung des Komplexes **K3**

Zwei der Schwefel-Atome sind Bestandteil der beiden Brücken, die die beiden Cu-Atome verbrücken. Innerhalb dieser Cu₂S₂-Ebene befindet sich ein Inversionszentrum. Das dritte Schwefel-Atom sowie das Brom-Atom sind terminal in anti-Position zueinander an das Kupfer gebunden. Der Cu-Cu-Abstand hat sich gegenüber dem Koordinationspolymer auf 3.103 Å vergrößert. Ein Grund für diesen größeren Abstand ist der an das Kupfer gebundene terminale

Ligand. Der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern ist planar aufgebaut und die Ebene durch die terminalen Liganden und das zugehörige Cu-Atom stehen in einem Winkel von 80.92° aufeinander. Der Kern des Komplexes mit den unmittelbar gebundenen Atomen ist in Abb. 83 mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln dargestellt (Tab. 35). Der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern nimmt nicht die Form eines Rechtecks an, sondern die eines Parallelogramms. Dabei sind die zwei sich gegenüber liegenden Cu-S-Bindungen jeweils gleich lang und zwei Bindungen sind mit 2.562 gegen 2.297 Å deutlich länger.

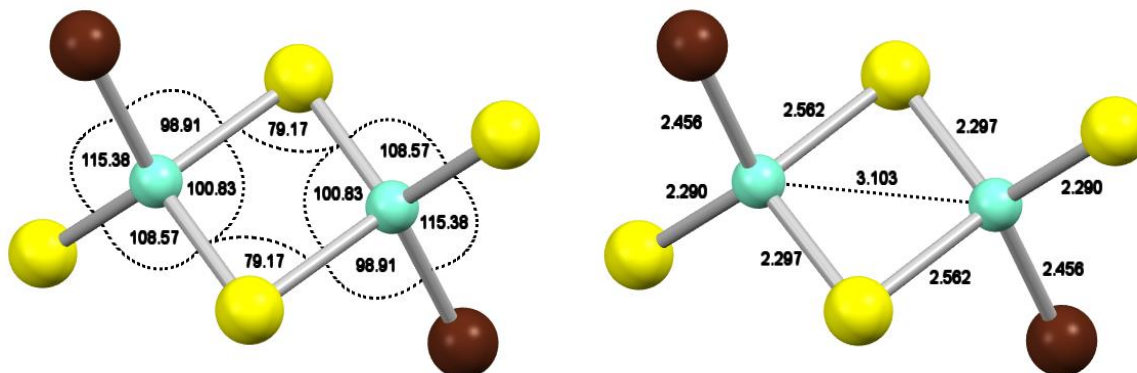


Abb. 83: Vergrößerte Darstellung des Cu-Kerns mit eingezeichneten Bindungsabständen [Å] und -winkeln [$^\circ$]

Die Bindungslänge des terminal gebundenen Thioharnstoff-Liganden ist mit 2.290 Å nahezu identisch mit der kurzen Bindung im Kern. Die Länge der Cu-Br-Bindung beträgt jeweils 2.456 Å. Bereits im Koordinationspolymer sind die Cu-S-Bindungslängen geringfügig unterschiedlichen mit 2.330 und 2.399 Å. In dem zweikernigen Komplex **K3** ist die unterschiedliche Bindungslänge stärker ausgeprägt. Die längeren Bindungen sind in Abb. 84 schwarz gestrichelt hervorgehoben.

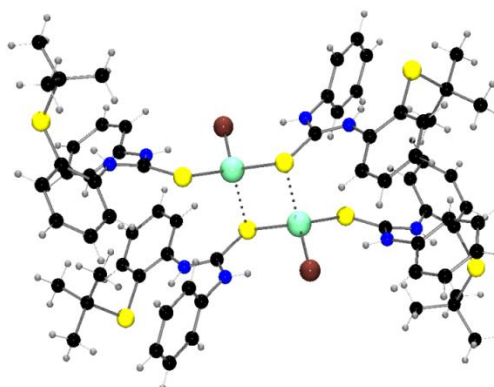


Abb. 84: **K3** mit hervorgehobenen längeren Bindungen (gestrichelt)

Tab. 35: Ausgewählte Strukturmerkmale von **K3** (t = terminal; b = in der Brücke eingebunden)

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Cu1-S1	2.297(5)	C1-S2	1.701(17)
Cu1-S1a	2.567(5)	C1-S1	1.717(17)
Cu-Cu	3.103	C1-N1 _b	1.331(2)
Cu-Br	2.456(3)	C1-N2 _b	1.351(2)
Cu-S2	2.290(5)	C1-N1 _t	1.345(2)
H-Br	2.431/2.391	C1-N2 _t	1.352(2)
Bindungswinkel [°]			
S2-Cu1-S1	113.37(17)	S2-Cu1-S1a	108.57(17)
S1-Cu1-S1a	100.83(15)	N1-C1-S1	119.34(13)
S1a-Cu1-Br1	118.51(13)	N2-C1-S1	123.78(13)
Br1-Cu1-S2	115.38(15)	N1a-H-Br	172.41
Br1-Cu1-S1	98.91(13)	N1-H-Br	174..08

Die Länge der Cu-Br-Bindung in **K3** ist in etwa zu vergleichen mit der kurzen Brücken-Bindung über das Brom in **K1**. Die Brom-Atome werden sowohl von den NH-Protonen an N1 aus der Brücke und den terminal gebundenen Liganden über Wasserstoff-Brücken stabilisiert. Die Brücke zu den terminal gebundenen Liganden ist geringfügig größer (2.391 Å) als zu den verbrückenden Liganden (2.296 Å). Die Bindungslängen und -winkel des terminal und über die Brücke gebundenen Liganden unterscheiden sich erwartungsgemäß geringfügig voneinander. Die C-S-Bindung ist bei dem terminalen Liganden etwas kürzer (1.701 Å), wohingegen die C-N-Bindungen im Verhältnis etwas größer sind (1.345 und 1.352 Å). Die Stellung der Liganden, die sich gegenüberliegen, ist ebenso wie im Koordinationspolymer. Sie sind über das Inversionszentrum in der Mitte des Komplexes ineinander überführbar.

Neben der strukturellen Charakterisierung sind auch elektrochemische Untersuchungen an dem Komplex **K3** durchgeführt worden. In Abb. 85 ist das optische Spektrum des Komplexes, aufgenommen in Chloroform in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur, dargestellt. In Lösung ist der Komplex gelb. Die Untersuchung zeigt eine intensive Absorptionsbande bei 297 nm und eine schwach angedeutete im Bereich von 250-260 nm.

Diese Signale können den π - π^* - und n - π^* -Übergängen im Liganden zugeschrieben werden, können jedoch nicht näher zugeordnet werden.

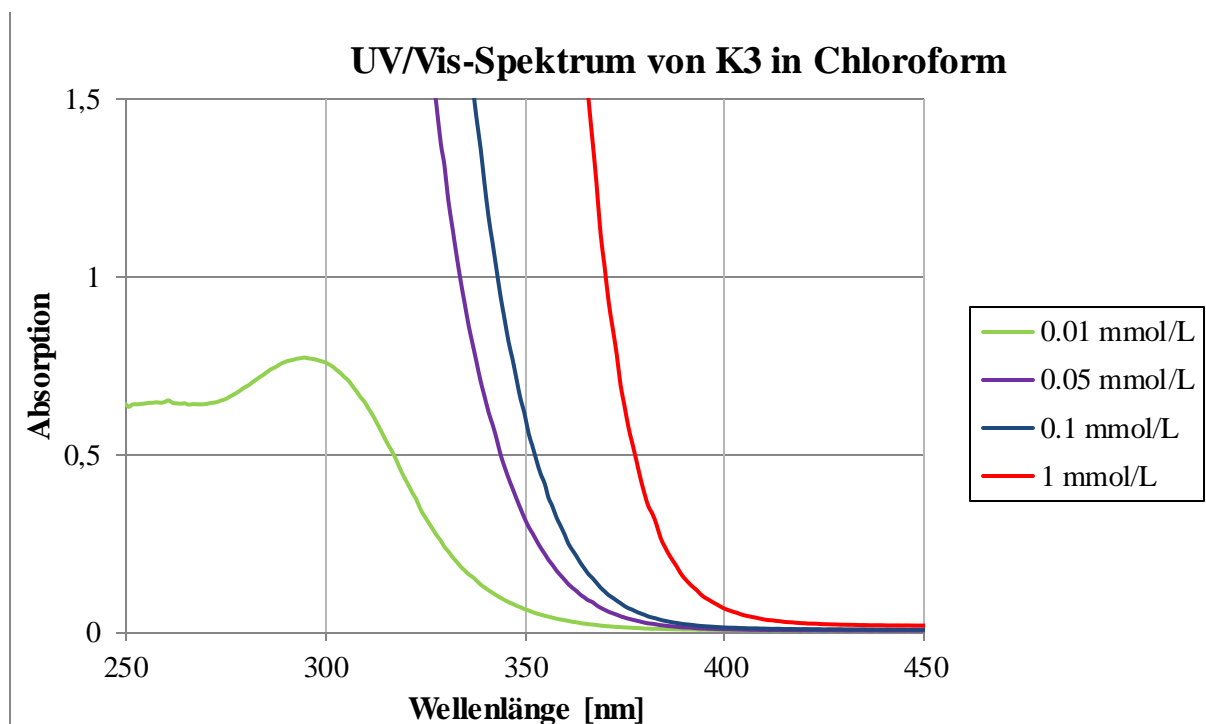


Abb. 85: UV/Vis-Spektrum von K3 [gemessen in Chloroform in verschiedenen Konzentrationen]

Um Aufschluss über mögliche interessante Elektronenprozesse zu erhalten, werden CV-Messungen an diesem Komplex durchgeführt. Es wurde eine Lösung des Komplexes in THF (1 mmol) bei Raumtemperatur mit 0.2 mol/l Bu_4NPF_6 als Leitsalz verwendet. Diese zeigten jedoch nur irreversible Oxidationspeaks. Eine genaue Zuordnung ist nicht möglich, da der strukturelle Aufbau in Lösung noch nicht geklärt werden konnte. In Kap. 4.4 werden die Ergebnisse der Untersuchungen im Hinblick auf diese Problematik dargelegt und analysiert. Dies gilt ebenso im Hinblick auf die Koordinationspolymere und den anderen zweikernigen Komplex **K4**.

4.3.2 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu(Py)}}\text{NH})_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ **K4**

K4 (siehe Abb. 86) ist ein zweikerniger Cu(I)-Komplex. Die Synthese dieses Komplexes ist nur in groben Zügen nachvollziehbar, da er als gelbliches kristallines Material aus der Mischung der Mutterlauge von verschiedenen Reaktionsansätzen isoliert worden ist. Der charakterisierte Ligand wurde bis zu diesem Zeitpunkt im Rahmen dieser Arbeit noch nicht synthetisiert. Ein zweikerniger Komplex mit Kupfer als Metallzentrum ist mit dem Liganden bisher nicht

bekannt. Der Ligand ist vermutlich durch die Zersetzung und Rekombination eines oder mehrerer der eingesetzten Liganden entstanden. Zu den in der Mutterlauge befindlichen Substanzen gehört der Ligand **L1** und **L3**, sowie CuBr_2 als auch durch Elektrolyse in Lösung gebrachtes reines Kupfer in Acetonitril. Da die elektrolytischen Umsetzungen unter halogenfreien Bedingungen ablaufen, muss das Brom über die Mischung mit der Mutterlauge einer halogenhaltigen Umsetzung in die Reaktionslösung eingebracht worden sein.

K4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcn$ mit folgenden Zellparametern: $a = 18.994(8)$, $b = 9.767(4)$ und $c = 17.302(7)$ Å mit einem Volumen von $3210(2)$ Å³ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Cu-Atome werden verzerrt tetraedrisch von zwei Schwefel-Atomen der Liganden, sowie einem Brom-Atom und einem Acetonitril koordiniert. Sie werden über die Schwefel-Funktion der Liganden verbrückt, jedoch ist der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern nicht wie in **K3** planar aufgebaut. Die beiden Dreiecksflächen des Kerns (Cu1-S1-Cu1a und Cu1a-S1a-Cu1) stehen in einem Winkel von 16.41° aufeinander.

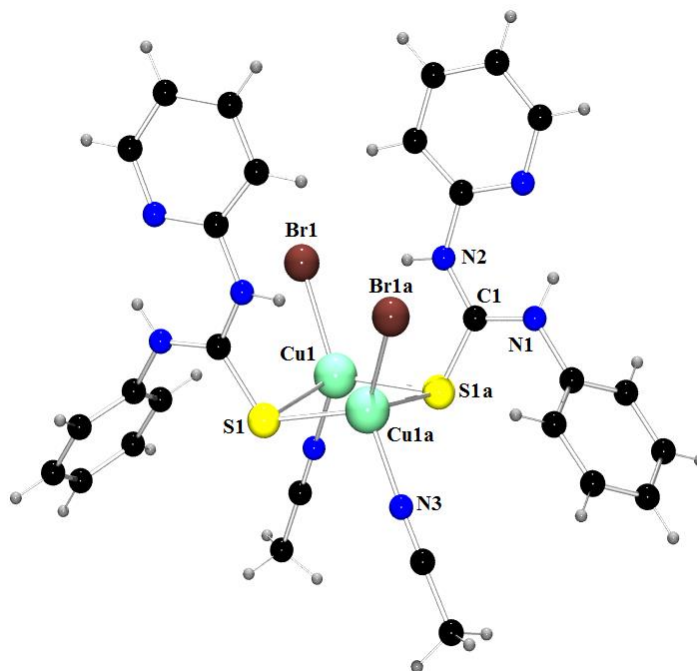


Abb. 86: Darstellung der Molekülstruktur von K4

Senkrecht zur $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Ebene steht eine zweizählige Drehachse. Anders als bei **K3** orientieren sich die Brom-Atome nicht in anti-, sondern in syn-Stellung zueinander. Auch die koordinierten Acetonitril-Moleküle richten sich in syn-Anordnung zueinander aus. Die Substituenten an den NH-Funktionen ordnen sich diesem Muster ebenfalls unter und die jeweils gleichen aromatischen Ringe orientieren sich syn zueinander. Die Pyridin-Ringe orientieren sich in Richtung der Brom-Atome, wohingegen die Phenyl-Ringe sich in Richtung des Acetonitril-

Restes ausrichten. In Abb. 87 sind der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern, sowie die direkt gebundenen Atome vergrößert mit eingezeichneten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Obwohl der Kern nicht planar ist, ist der Komplex regelmäßig aufgebaut. Dieser Komplex besitzt ebenso wie **K3** zwei verschieden große Bindungslängenpaare der Cu-S-Bindung. Diese betragen 2.285 Å sowie 2.494 Å und bilden ein verzerrtes Parallelogramm.

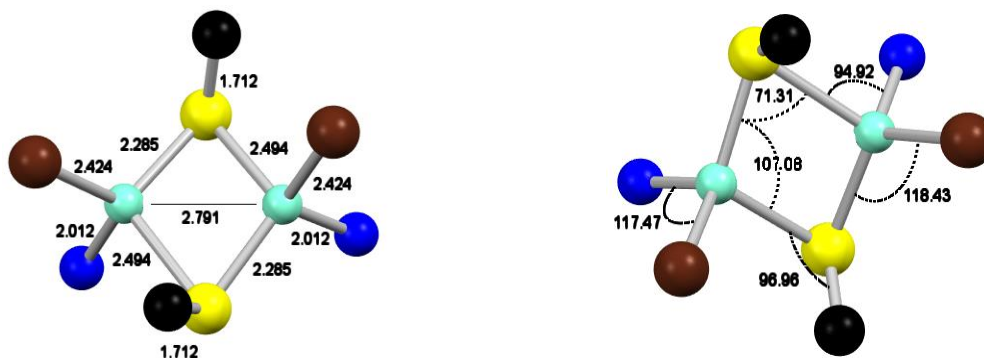


Abb. 87: Vergrößerte Darstellung des Cu-Kerns von K4 mit einigen Bindungslängen und -winkeln

Vergleicht man die strukturellen Eigenschaften dieses Komplexes mit dem Koordinationspolymer **K2**, zeigen sich deutliche Unterschiede. Der prägnanteste Unterschied zu **K2** ist dessen planarer $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern. Der Cu-Cu-Abstand von **K4** ist um etwa 0.3 Å kleiner als in **K2** mit etwa 3.1 Å. Die Cu-Br-Bindungslänge entspricht bei dem zugehörigen Koordinationspolymer der kurzen Cu-Br-Brücken-Bindungslänge analog zu **K3**. Die Unterschiede in der Ausrichtung der Substituenten können durch Packungseffekte und Wasserstoff-Brückenbindungen im Kristall erklärt werden. In Abb. 88 sind zwei Moleküle aus der Elementarzelle der Molekülstruktur inklusive der auftretenden Wasserstoff-Brücken dargestellt.

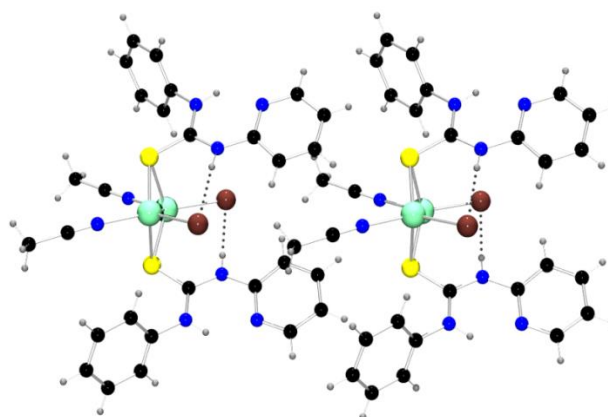


Abb. 88: Zwei Moleküle von K4 aus einer Zelle mit Wasserstoff-Brückenbindungen (gestrichelte Linien)

Tab. 36: Ausgewählte Strukturmerkmale von **K4**

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Cu1-S1	2.494(12)	H-Br	2.512
Cu1-S1a	2.285(11)	C1-S1	1.712(3)
Cu-Cu	2.791(14)	C1-N1	1.321(4)
Cu-Br	2.424(4)	C1-N2	1.353(4)
Cu-N3	2.012(3)	---	---
Bindungswinkel [°]			
S1a-Cu1-S1	107.08(4)	N3-Cu1-S1a	107.80(8)
N3-Cu1-Br1	117.47(9)	N1-C1-S1	121.35(2)
S1-Cu1-Br1	108.12(2)	N2-C1-S1	119.83(2)
S1a-Cu1-Br1	118.43(3)	N1-H-Br	176.12
N3-Cu1-S1	94.92(8)	Cu-S1-C1	96.96(10)

Wie bereits zuvor bei **K3**, sind neben der strukturellen Charakterisierung auch elektrochemische Untersuchungen an dem Komplex **K4** durchgeführt worden. In Abb. 89 ist das optische Spektrum des Komplexes, aufgenommen in THF in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur, dargestellt. Ähnlich zu dem Spektrum von **K3** ist hier ein deutliches Signal bei 312 nm zu sehen, jedoch keine weiteren Banden bei höheren Wellenlängen. Die Bande ist den π - π^* - und n - π^* -Übergängen des Liganden zuzuschreiben, jedoch kann man auch in diesem Fall nicht zwangsläufig von einem in Lösung genauso vorliegenden Komplex ausgehen, da **K4** dieselben Charakteristika aufweist, wie bereits **K3**, und zudem noch MeCN koordiniert hat, welches in Lösung vermutlich nicht mehr im Komplex enthalten ist.

Im Gegensatz zu dem Koordinationspolymer **K1** und dem Komplex **K3**, die keine augenscheinliche Oxidation an der Luft durchlaufen, ist dieser Komplex **K4** oxidationsempfindlich. Dies wird durch die UV/Vis-Spektren bestätigt. Die Oxidation wurde UV/Vis-spektroskopisch in verschiedenen Zeitintervallen untersucht (siehe Abb. 90). Im Spektrum sind zwei neue Banden bei 615 und 813 nm zu sehen, die höchstwahrscheinlich auf die Oxidation des Kupfers (d-d-Übergänge) und eventuell den Zerfall des Komplexes zurückzuführen sind.

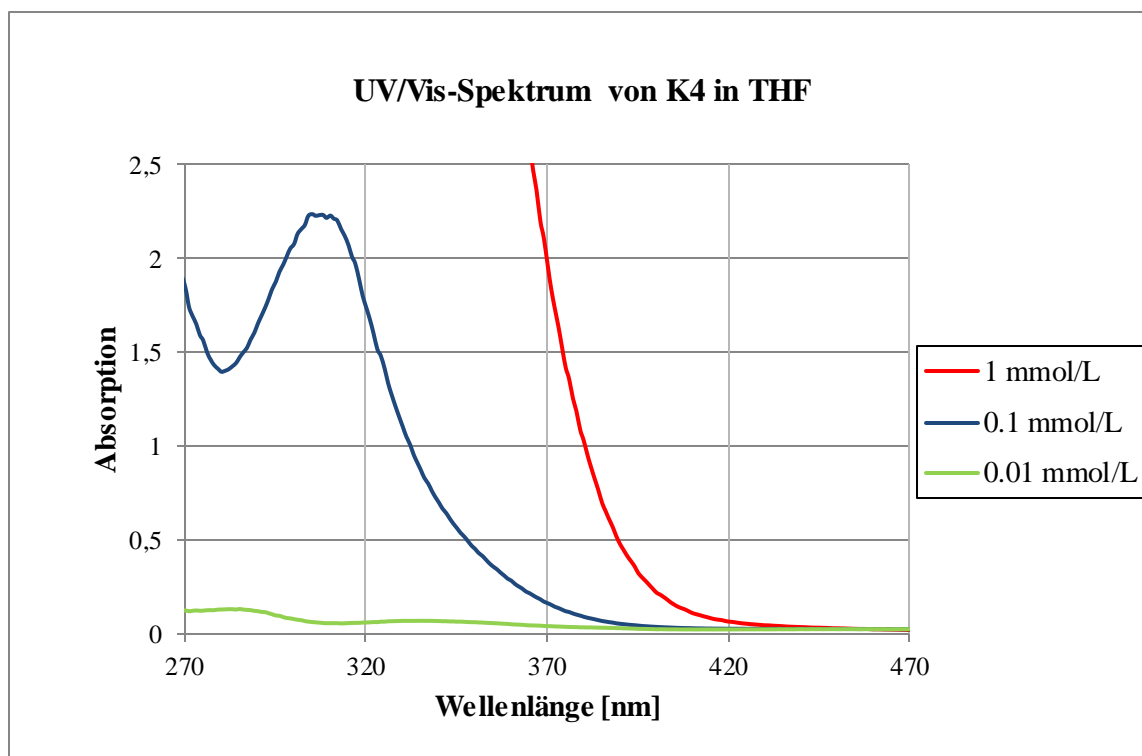


Abb. 89: UV/Vis-Spektrum von K4 [gemessen in THF in verschiedenen Konzentrationen]

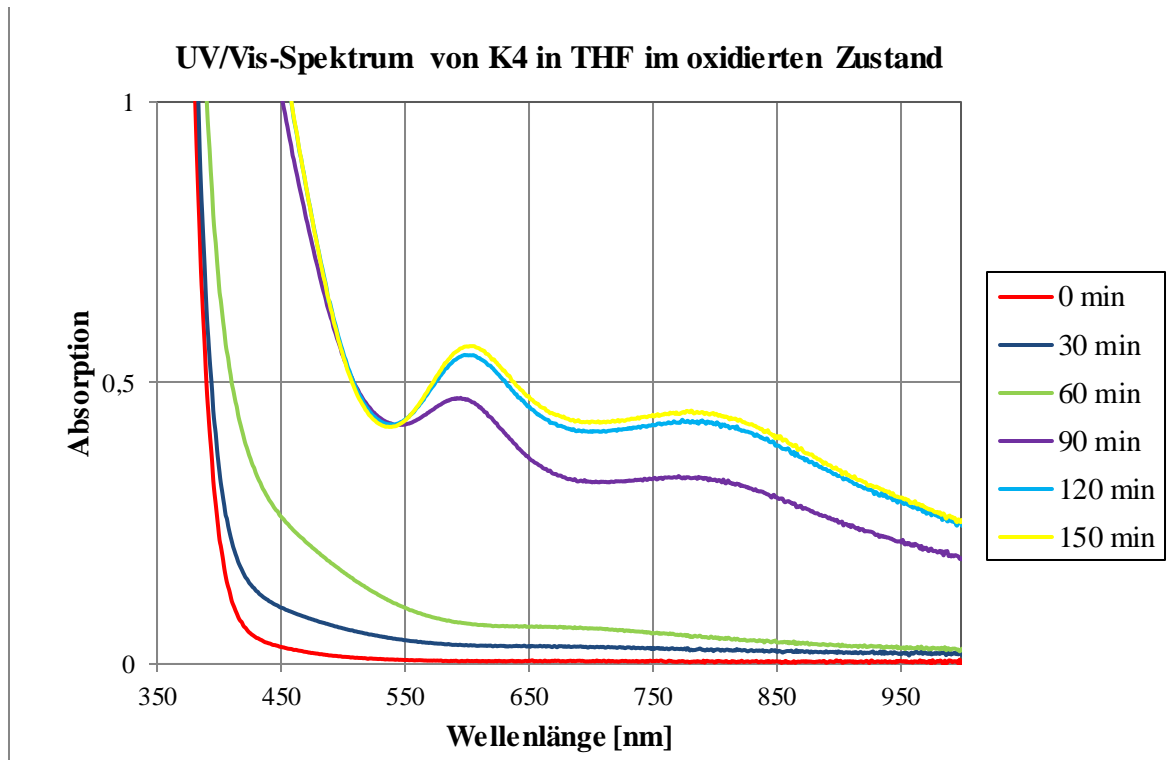


Abb. 90: UV/Vis-Spektrum von K4 in THF [1 mmol/L]: Messungen in 30 min-Zeitintervallen zur Beobachtung der Oxidation)

Zur weiteren spektroskopischen Untersuchung wurde der Komplex mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Es wurde eine Lösung des Komplexes in THF (1 mmol) bei Raumtemperatur mit 0.2 mol/l Bu_4NPF_6 als Leitsalz verwendet. Dabei ist ein quasireversibles Ereignis mit der Oxidationswelle bei 0.332 V und der Reduktionswelle bei 0.134 V zu sehen (siehe Abb. 91). Eine Zuordnung dieser Peaks steht noch aus.

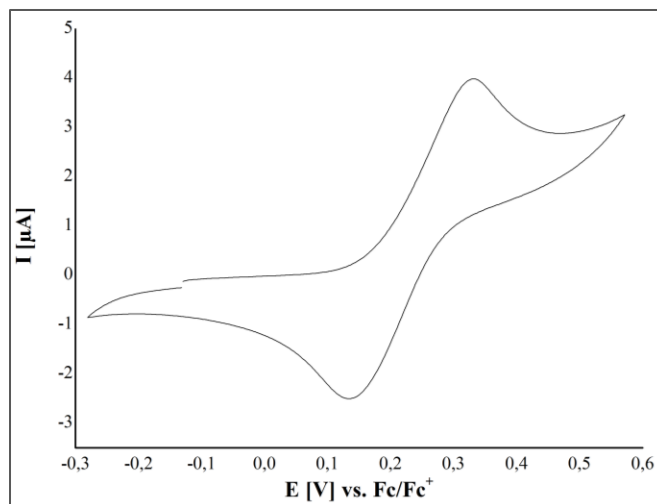


Abb. 91: CV von **K4** vs. Ferrocenium/Ferrocen

4.3.3 Vergleich der Komplexe **K3** und **K4** mit bekannten Molekülstrukturen

Bei den Komplexen **K3** und **K4** handelt es sich um zweikernige Cu(I)-Verbindungen, die über die Schwefel-Funktion der Thioharnstoff-Liganden verbrückt sind. Obwohl die Komplexe unterschiedliche Thioharnstoff-Liganden besitzen, zeigt sich ein relativ ähnlicher struktureller Aufbau. Bei **K3** handelt es sich um einen Komplex in anti- und bei **K4** um einen in syn-Stellung. Beide Produkte sind also prinzipiell möglich. Ob **K3** auch in syn- oder **K4** auch in anti-Stellung vorliegen könnten, ist nicht auszuschließen.

Durch Abspaltung der Acetonitril-Reste und Verknüpfung dieser Fragmente von **K4** könnte es zur Bildung des Koordinationspolymers **K2** kommen. Im Hinblick auf die Menge des kristallinen Materials (ohne konkrete Stoffmengen angeben zu können) ist davon auszugehen, dass **K4** relativ stabil mit dem Liganden **L10** vorliegt. Weitere Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen **K3** und **K4** wurden bereits im Zusammenhang mit der Molekülstruktur von **K4** in Kap. 4.3.2 gezeigt.

In der Literatur gibt es einige Beispiele für Schwefel-verbrückte zweikernige Cu(I)-Komplexe,^[183–185] deren Cu-Atome von jeweils drei Schwefel-Atomen und einem Halogenid koordiniert werden. Für den Vergleich werden hier zwei literaturbekannte Beispiele herangezogen.

Das erste Beispiel $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_2\text{I}_2]$ **V5** (CCDC Refcode: JADRUB)^[184] (siehe Abb. 92) liegt analog zu **K4** in einer syn-Form vor. Die unmittelbare Koordinationsumgebung ist bis auf die Wahl des Halogens zwar für beide Komplexe vergleichbar, jedoch unterscheiden sie sich sehr im Hinblick auf die Orientierung der koordinierten Liganden. Der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern ist nicht planar, sondern gewinkelt, genauso wie es bei **K4** der Fall ist. Die Reste der Schwefel-verbrücketen Liganden orientieren sich in dieselbe Richtung wie die Halogene, analog zu **K4**.

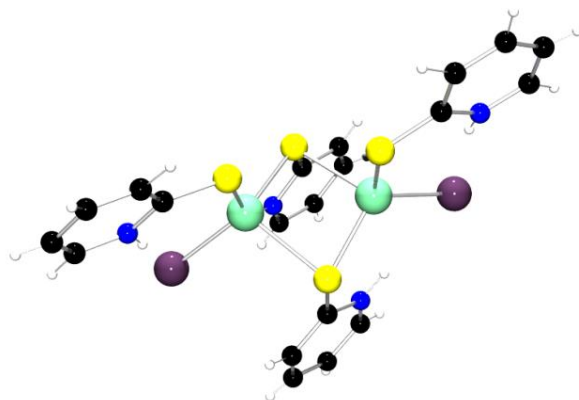


Abb. 92: Vergleichsstruktur $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_2\text{I}_2]$ **V5 (CCDC Refcode: JADRUB)^[184]**

Der gravierendste Unterschied besteht jedoch in der vierten Koordinationsstelle, die bei diesen verzerrt tetraedrisch umgebenen Cu-Atomen von einem weiteren terminal gebundenen thionartigen Liganden besetzt ist, anstelle eines Solvensmoleküls. In dieser Hinsicht ähnelt **V5** dem Komplex **K3**. Der Cu-Cu-Abstand von **K4** ist mit 2.791 Å kleiner als in der Vergleichsstruktur **V5** mit 3.140 Å. Es ist sehr wahrscheinlich, dass durch die Substitution des Solvensmoleküls mit weiteren Thion-Gruppen der Cu-Cu-Abstand vergrößert werden würde. Die Cu-I-Bindungslängen sind erwartungsgemäß deutlich länger als die Cu-Br-Bindungslängen (Cu-I: 2.674 Å; Cu-Br: 2.424 / 2.456 Å). Tendenziell entsprechen die Cu-S-Bindungslängen innerhalb des $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kerns von **V5** eher denen von **K3** als denen von **K4**. Weitere strukturelle Parameter sind in Tab. 37 aufgeführt.

Tab. 37: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **K3**, **K4**, **V5** und **V6**

Bindungslängen [Å]				
	K3	K4	V2	V3
C-S _b	1.717	1.712	1.707	1.714
C-S _t	1.701	---	1.698	1.693
Cu-Cu	3.103	2.791	3.140	3.100
S-Cu _l	2.567	2.494	2.578	2.484
S-Cu _k	2.297	2.285	2.328	2.323
Cu-S _t	2.290	---	2.269	2.281
Cu-X	2.456	2.424	2.674	2.435
Bindungswinkel [°]				
S-Cu-S	100.83	107.08	96.08	99.77
Cu-S-Cu	79.17	71.31	79.39	80.23
S _k -Cu-X	118.51	118.43	118.20	121.20
S _l -Cu-X	98.91	108.12	105.93	104.62
S _k -Cu-S _t /N	108.57	107.80	107.57	99.23
S _l -Cu-S _t /N	113.37	94.92	103.30	106.15
X-Cu-S _t /N	115.37	117.47	121.43	122.91

Als weitere Vergleichsstruktur wurde der zweikernige Komplex [Br₂Cu₂(dptu)₄] **V6**^[185] herangezogen (siehe Abb. 93). Er wurde durch Umsetzung von Diphenylthioharnstoff mit CuBr in MeCN (ΔT) hergestellt. Dieser Komplex weist deutlich mehr strukturelle Gemeinsamkeiten mit **K3** auf als mit **K4**. Eine der prägnantesten Gemeinsamkeiten ist die Planarität des [Cu₂S₂]-Kerns und die Koordinationsumgebung des Kupfers. Abgesehen von den Substituenten an den NH-Funktionen des Thioharnstoffes ist der Komplex nahezu identisch zu **K3**. Die Cu(I)-Atome werden verzerrt tetraedrisch von drei Thioharnstoff-Funktionen (2 in der Brücke und 1 terminal gebunden) und einem Brom-Atom koordiniert. Die Cu-Cu-Abstände sind identisch, nur die Cu-S-Bindungslängen in den Brücken unterscheiden sich voneinander. Während bei **K3** mit 2.567 und 2.297 Å deutliche Unterschiede in den Bindungslängen der Brücke auftreten und sie somit ein Parallelogramm ausbilden, weisen diese Bindungslängen in **V6** einen deutlich geringeren Unterschied zueinander auf mit 2.484 und 2.323 Å. Zwar muss man auch hier immer noch von

einem Parallelogramm sprechen, das die beiden Cu- und S-Atome aufspannen, jedoch geht es tendenziell in Richtung eines Quadrates.

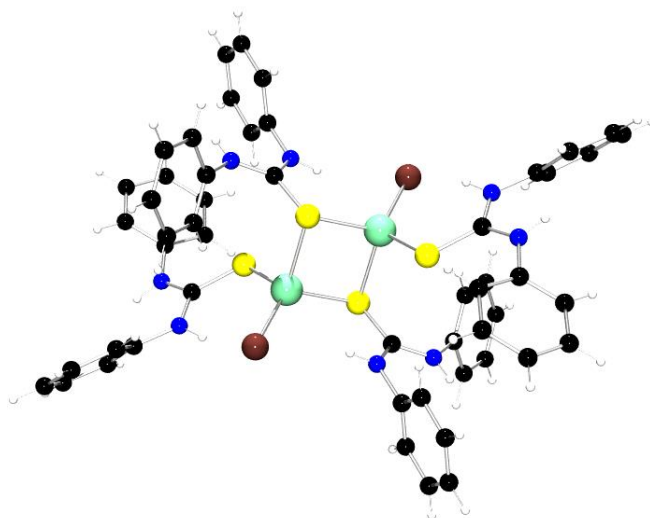


Abb. 93: Vergleichsstruktur $[\text{Br}_2\text{Cu}_2(\text{dptu})_4]$ V6 (CCDC Refcode: WUDGAE)^[185]

4.4 Untersuchung der Struktur der Komplexe in Lösung

In diesem Kapitel soll die Frage der strukturellen Beschaffenheit der bisherigen Komplexe in Lösung genauer untersucht werden. Alle Strukturen der Komplexe im Kristall zeigen eindeutig zwei verlängerte Cu-S-Bindungslängen gegenüber den andern Cu-S-Bindungslängen. Die analytischen Daten von **K1** und **K3** werden zur Klärung der Struktur der Komplexe in Lösung verwendet. Zunächst wurden die Komplexe NMR-spektroskopisch in deuteriertem THF gemessen, um die chemische Verschiebung der NH-Protonen zu untersuchen. In Abb. 94 ist ein Vergleich der Spektren für **K1**, **K3** und den ungebundenen Liganden **L1** im Bereich von 11 bis 8 ppm dargestellt. Der Vergleich der Spektren zeigt deutliche chemische Verschiebungen bei **K1** und **K3** gegenüber **L1**. Daraus kann geschlossen werden, dass in der Lösung immer noch ein Kupfer-Komplex vorhanden ist. Die Signale zeigen auch, dass es sich jeweils immer nur um eine Spezies handelt. Ein Experiment, in dem der Komplex **K3** mit einem weiteren Äquivalent **L1** versetzt und direkt mittels NMR untersucht wurde, zeigt keine zusätzlichen Signale, die auf freien Liganden hinweisen. Stattdessen beobachtet man eine Verschiebung der Banden im Vergleich zum reinen Komplex in Richtung der Position des freien Liganden. Diese Spektren lassen sich dahingehend interpretieren, dass ein sehr schneller Austausch des Liganden am Kupfer erfolgt. Vergleicht man die Spektren der beiden Komplexe **K1** und **K3**

miteinander, stellt man fest, dass sie sehr ähnliche Signale aufweisen, die jedoch nicht identisch sind. Die Fragmente, in die die Komplexe zerfallen, sind wahrscheinlich sehr ähnlich aufgebaut.

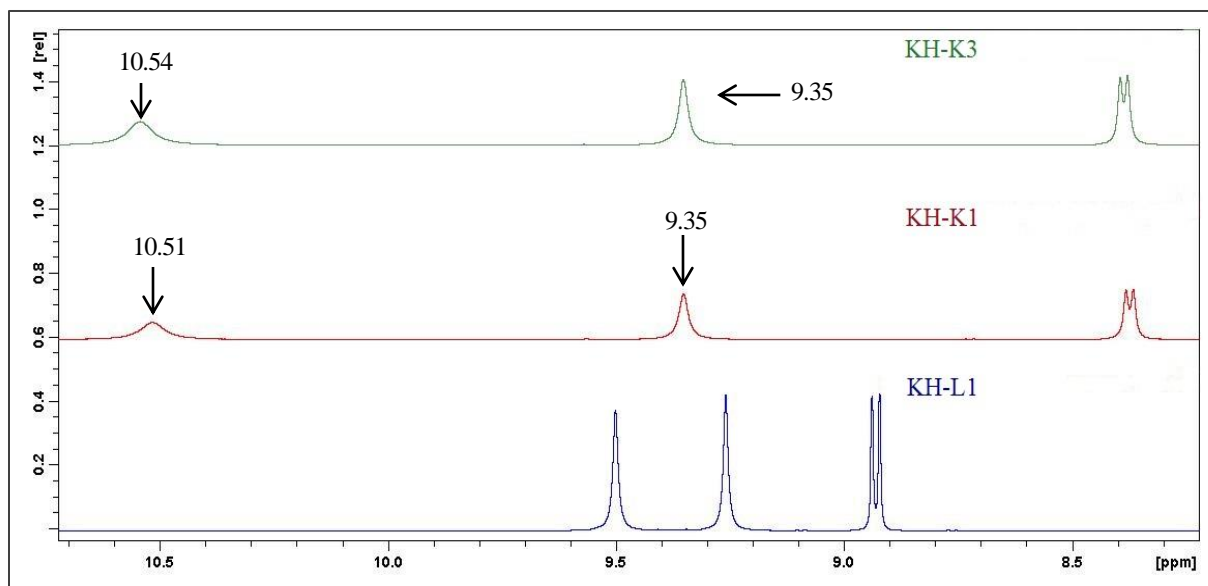


Abb. 94: Ausschnitt der NMR-Spektren der Komplexe K1 und K3 und dem Liganden L1

Eine weitere Untersuchungsmethode, die genutzt wurde, ist die Massenspektrometrie. Für diese Methode wurden die Komplexe in Acetonitril gelöst und mittels ESI untersucht. ESI ist eine relativ sanfte Methode, um Verbindungen in der Massenspektrometrie zu untersuchen, jedoch ist es bei Komplexen problematisch, da sie auch bei dieser Ionisation dazu neigen, zu oxidieren oder zu zerfallen und somit keine Molekülpeaks liefern. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse dieser Analyse mit Vorsicht zu behandeln. Bei den jeweils am intensivsten detektierten Massen handelt es sich bei **K1** um eine Isotopenmasse von 695.1421 m/z und bei **K3** um eine von 627.1729 m/z. Das Fragment von **K1** beinhaltet zwei Teile des Liganden, sowie ein Cu-Atom, was in Übereinstimmung mit der Isotopenverteilung steht. Bei dem Komplex **K3** ist das Fragment deutlich komplizierter aufgebaut. Das Fragment besteht aus einem Teil des Liganden, sowie drei Cu-Atomen, einem Brom-Atom und einem Solvensmolekül MeCN.

Ausgehend von den Ergebnissen und den strukturellen Eigenschaften der Komplexe sind in Lösung zweikernige Cu(I)-Komplexe zu erwarten. Eine genaue Aussage zum strukturellen Aufbau in Lösung ist nicht möglich, jedoch gibt es einige wahrscheinliche Strukturen. Das Koordinationspolymer wird vermutlich in einen ähnlich aufgebauten Komplex zerfallen wie **K3** oder auch **K4**. Ob das Fragment die syn- oder anti-Form annimmt lässt sich nicht sagen, da beide Möglichkeiten bestehen. Der Komplex **K3** könnte theoretisch in einer ähnlichen Form

vorliegen wie **K4**. Dafür sprechen würde das eingebaute Solvensmolekül, das in den Massenspektren zu sehen ist.

4.5 6-kerniger Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ **K5**

4.5.1 Synthetische Aspekte

In den bisher dargestellten Komplexen **K1** bis **K4** ist es gelungen, die Cu-Atome über Schwefel-Brücken miteinander zu verbinden. In diesen Komplexen werden sie über thionartige Spezies, in denen die C=S-Bindung deutlichen Doppelbindungscharakter besitzt, verbrückt. Die bisherigen Komplexe besitzen ebenfalls keine koordinierende N-Donorfunktion, jedoch dafür Halogen-Atome, die nicht erwünscht sind in der Modellierung biologischer Systeme. Das Ziel bei der folgenden Umsetzung ist die Einführung einer *in situ* hergestellten N-Donor-Funktion in einem dinuklearen System.

Der entstandene Komplex konnte durch einige verschiedene Reaktionswege synthetisiert werden. Im ersten Ansatz ist komplett auf den Einsatz von halogenhaltigen Kupfersalzen verzichtet und stattdessen Cu(II)triflat mit **L1** umgesetzt worden. Zuvor wurde der Ligand zur Deprotonierung mit einem Äquivalent *n*-BuLi in THF versetzt. Das Ergebnis war der 6-kernige Komplex $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ **K5**. Da ein 6-kerniger Komplex nicht das erhoffte, aber trotzdem spannende Produkt ist, wurden noch zwei weitere Reaktionswege beschritten. Als Edukte dienten hier nicht der freie Ligand, sondern das Koordinationspolymer **K1** und der zweikernige Komplex **K3**, die analog mit den entsprechenden Äquivalenten *n*-BuLi umgesetzt wurden. Das Ergebnis war jedoch derselbe 6-kernige Komplex **K5**.

Da diese Verfahrensweisen zu einem 6-kernigen Komplex führten, wurde eine elektrochemische Umsetzung in Betracht gezogen. Mit der elektrochemischen Umsetzung konnten in unserem Arbeitskreis bereits einige interessante Komplexe synthetisiert werden.^[186] Dieses Verfahren wurde bereits von *Kumar* und *Tuck*^[187], sowie *Kaim*^[188,189] genutzt, um zweikernige thiolatverbrückte Kupfer-Komplexe zu synthetisieren. In Abb. 95 ist der für die Synthesen verwendete Versuchsaufbau dargestellt. Es handelt sich dabei um einen potentiostatischen Aufbau, was bedeutet, dass das Elektrodenpotential während der Reaktion konstant gehalten wird. Die Umsetzung erfolgte in Acetonitril (25 mL) mit 2 mmol **L1** bei RT unter Schutzgas, wie es in Abb. 95 dargestellt ist.

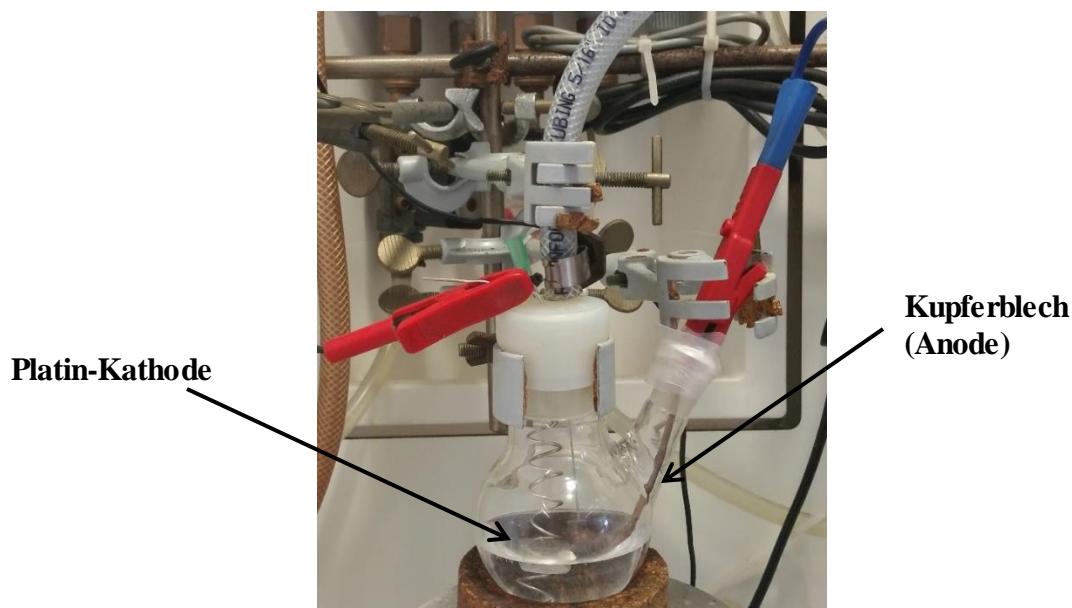


Abb. 95: Versuchsaufbau der elektrochemischen Umsetzungen

Die Analysen des Feststoffes bestätigten, dass es sich um den 6-kernigen Komplex handelt, wobei die Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung deutlich größer war mit etwa 50%, wohingegen bei den anderen Verfahren nur Ausbeuten von knapp 20% erhalten wurden. Dieser Komplex scheint in einer thermodynamischen Senke zu liegen und wird deshalb favorisiert gebildet.

Auch wenn dieser Weg nicht zu dem erhofften zweikernigen Komplex führte, besitzt die elektrochemische Synthese von Kupfer-Komplexen deutliche Vorteile gegenüber den anderen, worunter vor allem die Abwesenheit von Halogenen sowie anderen koordinierenden Anionen zählt, die Einfluss auf den strukturellen Aufbau des Komplexes nehmen könnten. Diese Art der Synthese wurde auch mit anderen Liganden durchgeführt, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit kein charakterisierbares Produkt erhalten werden. Es sind auch nicht alle Thioharnstoff-Liganden elektrolytisch stabil, was durch die Charakterisierung des Komplexes **K4** bestätigt worden ist.

4.5.2 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ **K5**

Der Komplex **K5** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Zellparametern: $a = 16.997(10)$, $b = 27.468(17)$, $c = 30.661(19)$ Å und $\alpha = 113.83(1)$, $\beta = 92.60(2)$, $\gamma = 91.06(2)^\circ$ mit einem Volumen von $13070.6(14)$ Å³ und vier Formeleinheiten des Moleküls und sechs Solvensmolekülen pro Elementarzelle. Die Cu-Atome des Cu(I)-Komplexes werden verzerrt trigonal-planar von jeweils zwei Schwefel- und einer Stickstoff-Funktion koordiniert.

Der Komplex lässt sich in zwei Heterozyklen unterteilen, die jeweils drei Schwefel- und drei Kupfer-Atome enthalten, und sich gegeneinander gedreht in einer Sesselkonformation gegenüberliegen (siehe Abb. 96).

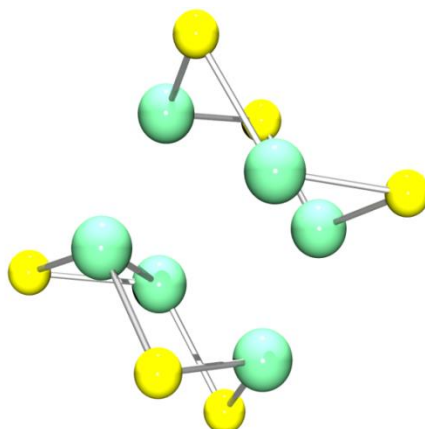


Abb. 96: Darstellung der Sessel-Konformation in K5 (zur besseren Ansicht wurden die Bindungen zwischen den Sesseln entfernt)

Dieses Muster ist bei 6-kernigen Komplexen sehr häufig.^[190,191,192] Die beiden Ringe werden über sechs Cu-N-C-S-Brücken miteinander verbunden. Der Kern dieser Struktur erinnert an ein Schaufelrad (siehe Abb. 97) und besitzt ein Inversionszentrum.

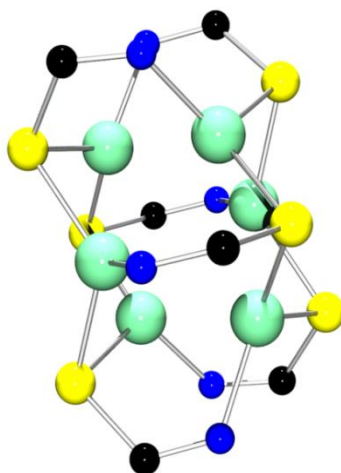


Abb. 97: K5 ohne Liganden-Reste (Schaufelrad-Muster)

Die Cu-Atome bilden darin ein nahezu ideales Oktaeder aus, das in Abb. 98 links durch die grau eingezeichneten Dreiecksflächen verdeutlicht wird. Der Cu-Cu-Abstände liegen in dem $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ring im Mittel bei 2.946 \AA und zwischen den Ringen in einem Bereich von $2.8 - 3.1 \text{ \AA}$ und im Mittel bei 2.893 \AA , weshalb man davon ausgehen kann, dass es sich hierbei nicht um direkte Cu-Cu-Bindungen handelt. Auch die Schwefel-Atome nehmen zueinander eine oktaedrische Struktur ein, jedoch handelt es sich dabei um ein tetragonal gestrecktes Oktaedersystem. In Abb. 98 rechts ist der Schwefel-Oktaeder mit grauen Dreiecksflächen

hervorgehoben, und man sieht deutlich die verlängerten Spitzen. Insgesamt betrachtet, lässt sich der Komplex als gestreckter Prismen-Cluster beschreiben. In Tab. 38 sind einige ausgewählte strukturelle Merkmale des Komplexes dargestellt. Bei den Werten handelt es sich um Mittelwerte.

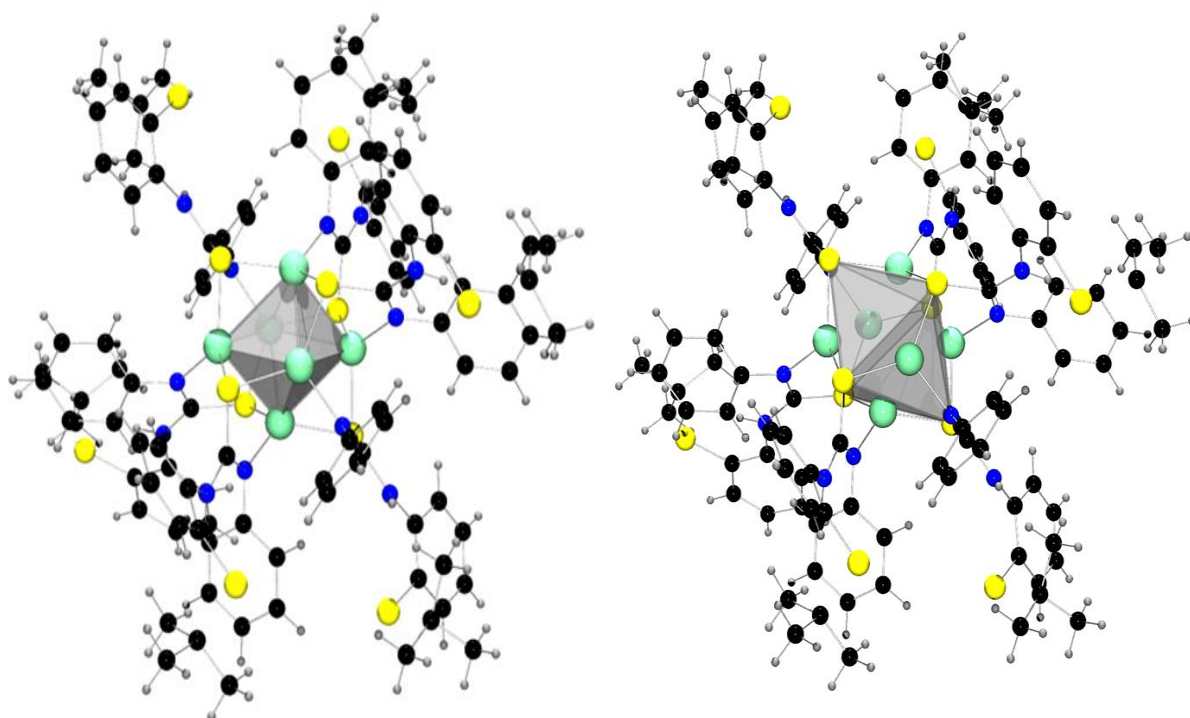


Abb. 98: Darstellung des Komplexes K5 mit hervorgehobenen Cu-Oktaeder (links) und Schwefel-Oktaeder (rechts)

Tab. 38: Ausgewählte Strukturparameter von **K5** (gemittelt; R = innerhalb des $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ringes; Z = zwischen den Ringen)

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-S _R	2.250	Cu-S-Cu	122.88
Cu-S _Z	3.255	S-Cu-S	118.85
Cu-Cu	2.893	S-Cu-N	111.85
Cu-N	2.017	Cu-N-C(S)	123.51
C-S	1.753	(Cu)N-C-S	119.89
C-N _{Cu}	1.306	(H)N-C-S	120.21
C-N _H	1.379	---	---

In Abb. 99 ist das optische Spektrum des 6-Kerners **K5** dargestellt. Es zeigt zwei Banden bei 300 und 465 nm. Die Bande bei 300 nm ist auf π - π^* - und n - π^* -Übergänge innerhalb des

Liganden zurückzuführen, während das Signal bei 465 nm auf LMCT- oder MLCT-Übergänge hinweisen kann.

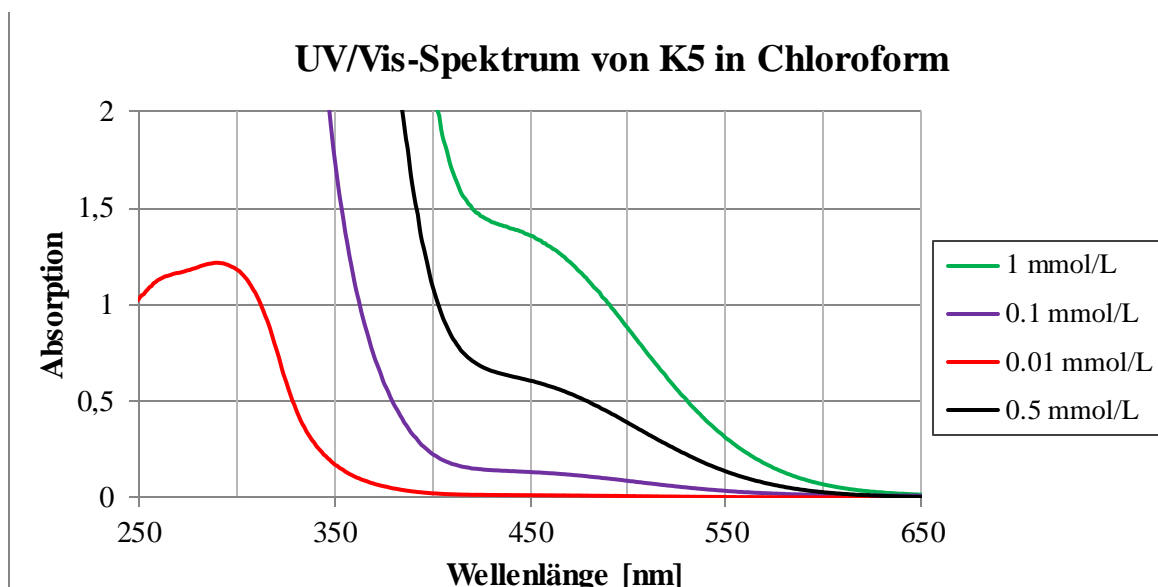


Abb. 99: UV/Vis-Spektrum von K5 [gemessen in Chloroform in verschiedenen Konzentrationen]

Ein Cyclovoltammogramm wurde von **K5** mit einer Lösung der Verbindung in THF (1 mmol) aufgenommen (C_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). In Abb. 100 ist das Spektrum im Bereich von -0.6 V bis 1.0 V dargestellt. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert. Es sind zwei Oxidationspeaks bei -0.10 und 0.41 V zu sehen. Diese Oxidationen sind irreversibel.

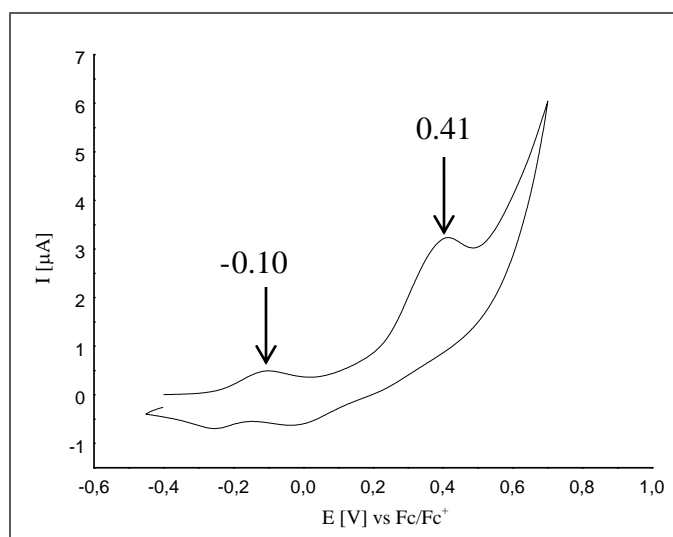


Abb. 100: CV von K5 vs. Ferrocenium/Ferrocen (1 mmol in THF)

4.5.3 Vergleich mit bekannten Molekülstrukturen

In diesem Kapitel wird der 6-kernige Komplex **K5** mit literaturbekannten Beispielen verglichen. Eines dieser Beispiele ist der 6-kernige Kupfer-Komplex $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{2+}$, der in unserer Arbeitsgruppe von A. Neuba 2011 synthetisiert wurde (siehe Abb. 101).^[193]

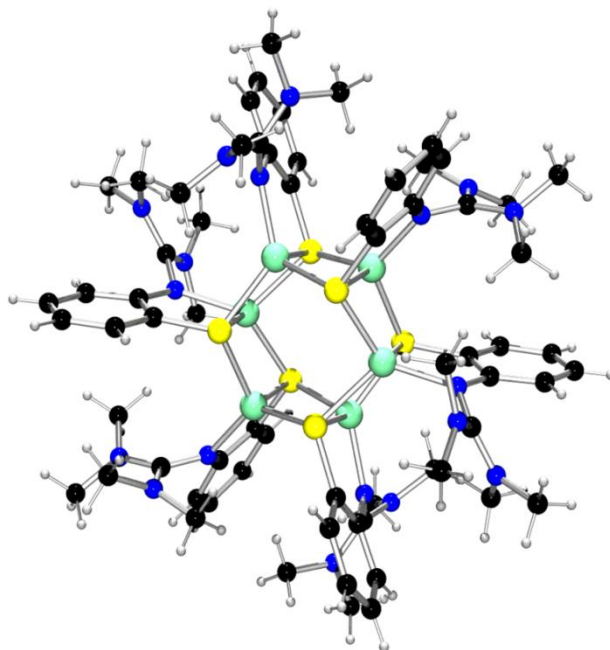


Abb. 101: 6-kerniger Cu-Komplex $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{2+}$ V7 aus dem Arbeitskreis Henkel^[193]

Es handelt sich dabei um einen gemischtvalenten kationischen Komplex, der PF_6 als Gegenion besitzt. Der Komplex lässt sich ebenso wie **K5** als zwei verbrückte $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ringe beschreiben. Im Gegensatz zu **K5** mit 3.304 Å Abstand zwischen den Ringen besitzt **V7** mit einem Abstand von 2.435 Å direkte Cu-S-Bindungen. Der Komplex **V7** bildet einen sogenannten Prisman-Cluster aus^[146,193], dessen Ringe über 1,2-bifunktionelle auf Thiolat basierende Liganden verbrückt werden. Die Cu-S-Ringe nehmen dabei eine Sesselkonformation ein. In dieser strukturellen Eigenschaft stimmen die beiden Komplexe überein. Obwohl beide Komplexe eine ähnliche mittlere Cu-S-Bindungslänge von 2.290 Å (**V7**) und 2.252 Å (**K5**) und Cu-N-Bindungslängen von 2.002 Å (**V7**) und 2.017 Å (**K5**) besitzen, ist der strukturelle Aufbau unterschiedlich. Bei **K5** wurde ein 1,1-bifunktionaler S-N-Donor-Ligand auf Thioharnstoff-Basis verwendet, wodurch eine mehr oktaedrische Struktur von den Cu-Atomen und ein trigonal verlängertes Oktaeder von den Schwefel-Atomen eingenommen wurden. Einer der gravierendsten Unterschiede zwischen diesen beiden Komplexen besteht jedoch in der Tatsache, dass es sich bei **K5** um einen neutralen und reinen Cu(I)-Komplex handelt. In Tab.

39 sind einige ausgewählte Strukturparameter zusammen mit **K5** und einer weiteren Vergleichsstruktur dargestellt.

In der Vergleichsstruktur $[\text{Cu}_6(\text{eptu})_6]$ **V8**^[192] wurde ebenso wie in **K5** ein asymmetrisches Thioharnstoff-Derivat als Ligand verwendet (siehe Abb. 102). Es gibt einige Komplexe mit einem solchen Strukturmotiv auf Basis von Thioharnstoff-Liganden und **V8** wird exemplarisch als Vergleichsstruktur verwendet.

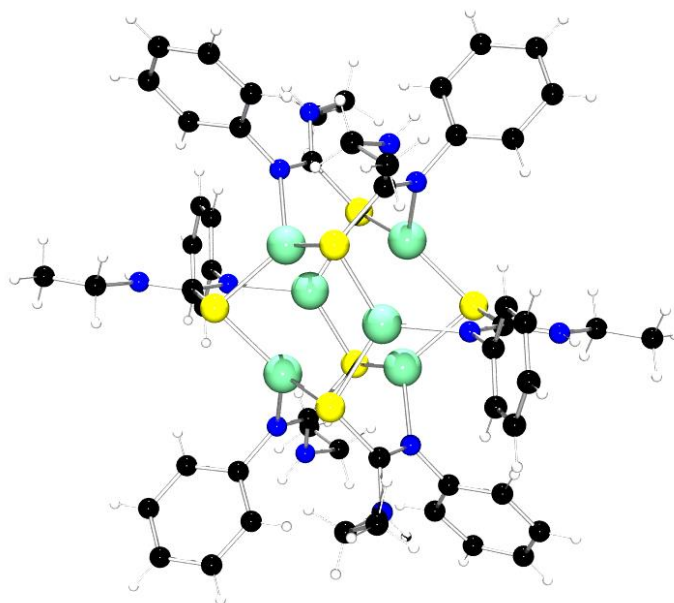


Abb. 102: Vergleichsstruktur $[\text{Cu}_6(\text{eptu})_6]$ **V8 (CCDC Refcode: NORLAJ)^[191,192]**

Diese Struktur besitzt ebenfalls zwei $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ringe, die über sechs S-C-N-Cu-Brücken miteinander verknüpft sind. Der Abstand der sesselförmigen Ringe zueinander ist mit 3.201 Å (Cu-S) zu groß um von einer direkten Bindung sprechen zu können, die für gewöhnlich bei etwa 2.250 Å liegen.^[66,147] Dieser Abstand ist nahezu identisch zu **K5**. Die Cu-S- und Cu-N-Bindungen liegen mit im Mittel bei 2.243 und 2.007 Å, was dem Komplex **K5** sehr gut entspricht. Zwischen diesen beiden sechskernigen Komplexen **K5** und **V8** sind eindeutige Gemeinsamkeiten zu sehen. **V8** zeigt, dass dieses Komplexmuster von Kupfer-Komplexen mit Thioharnstoff-Liganden bevorzugt gebildet wird. Dies wurde durch die verschiedenen Reaktionsansätze bestätigt, die alle den 6-kernigen Komplex **K5** als Ergebnis hatten. In Tab. 39 sind noch einige ausgewählte strukturelle Parameter zum Vergleich gegenüber gestellt.

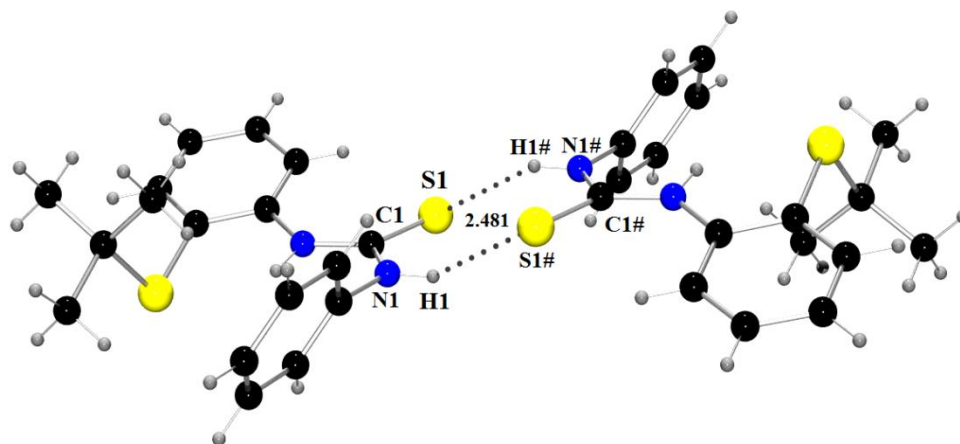
Tab. 39: Ausgewählte Strukturparameter von **K5**, **V7** und **V8** im Vergleich (alle Werte sind gemittelt)

Bindungslängen und Abstände [Å]			
	K5	V7	V8
Cu-S _R	2.250	2.435	3.201
Cu-S _Z	3.255	2.290	2.243
Cu-Cu	2.893	2.598	2.941
Cu-N	2.017	2.002	2.007
C-S	1.753	---	1.759
C-N _{Cu}	1.306	1.409	1.290
C-N _H	1.379	---	1.319
Bindungswinkel [°]			
Cu-S-Cu	122.88	109.89	101.15
S-Cu-S	118.85	94.70	115.49
S-Cu-N	111.85	124.83	119.75
Cu-N-C(S/C)	123.51	116.48	120.62
(Cu)N/C-C-S	119.89	123.04	120.27
(H)N-C-S	120.21	---	120.09

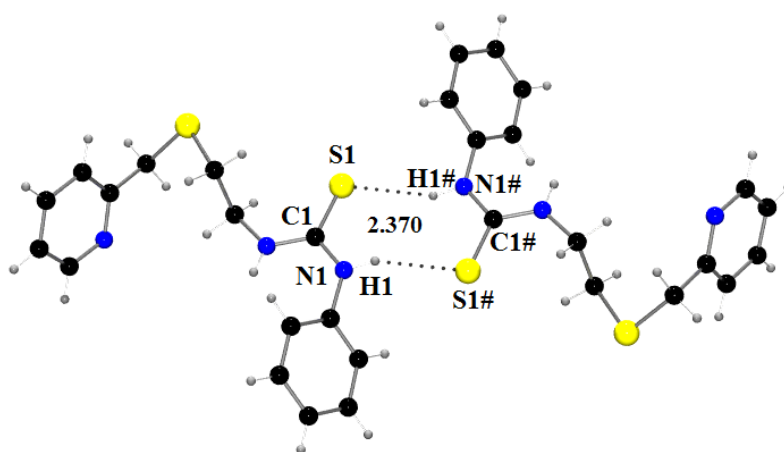
Kapitel 5: Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Thioharnstoff-Derivate und Cu(I)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Zunächst werden die Molekülstrukturen der Liganden dargestellt, von denen einkristallines Material gewonnen werden konnte (**L1**, **L3**, **L4** und **L6**).

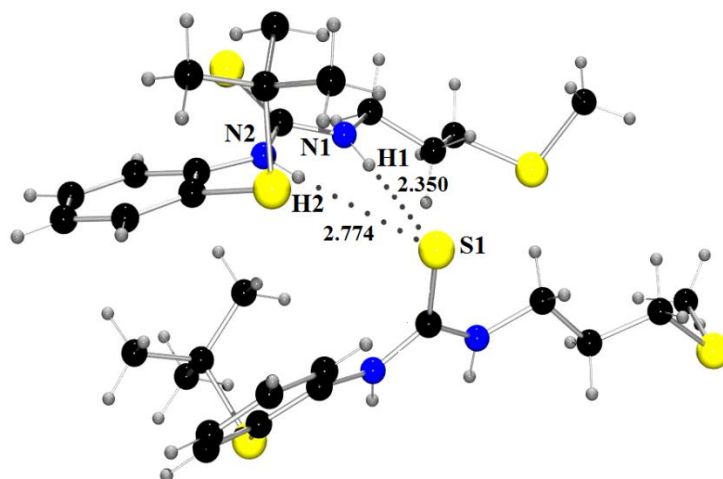


Der Ligand **L1** (oben) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Kristall wird das dimere Bindungsmotiv **M1** über die H-Brücken ausgebildet. Unter Berücksichtigung dieser Brücken konnte eine Übereinstimmung der Konformation im Kristall mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen erreicht werden. Werden die H-Brücken nicht miteinbezogen und ein einzelnes Molekül berechnet, ist die andere *trans*-Konformation die stabilste.

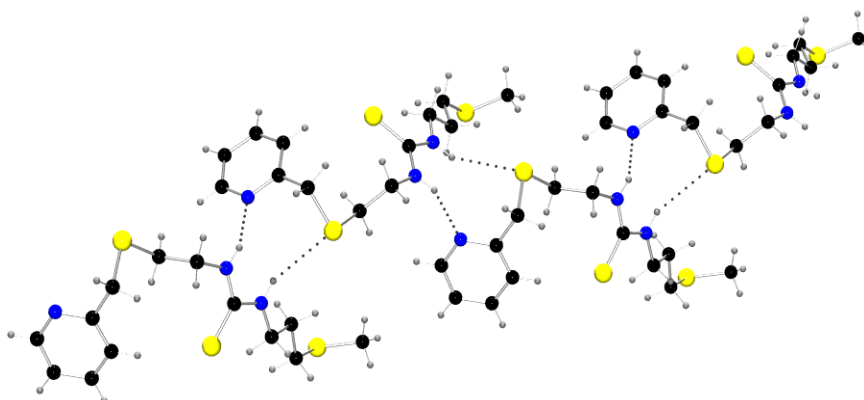


Der Ligand **L3** (oben) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. In diesem Fall stimmen die DFT berechnete günstigste Konformation und des Kristalls überein. Die NH-Protonen nehmen wie in **L1** eine *trans*_(S) R^2 -Konformation ein und bilden über H-Brücken das dimere Bindungsmotiv **M1** aus. Neben diesem Bindungsmotiv **M1**, das bei Thioharnstoff-Derivaten häufig infolge der Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet wird, gibt es noch andere mögliche Bindungsmotive.

Eines dieser Bindungsmotive **M2** wird von **L4** (unten) ausgebildet und besteht aus einer unendlichen kettenartigen Struktur, die über die H-Brücken verknüpft ist. Dieses Bindungsmotiv ist auch bei dem einfachsten Thioharnstoff zu finden. Unter Einbeziehung der H-Brücken ergab sich für die DFT-Berechnungen die *cis*-Konformation als energetisch stabilste Stellung der NH-Protonen, das auch im Einklang steht mit den experimentellen Daten. DFT-Berechnungen an einzelnen Molekülen führten zu abweichenden Ergebnissen.



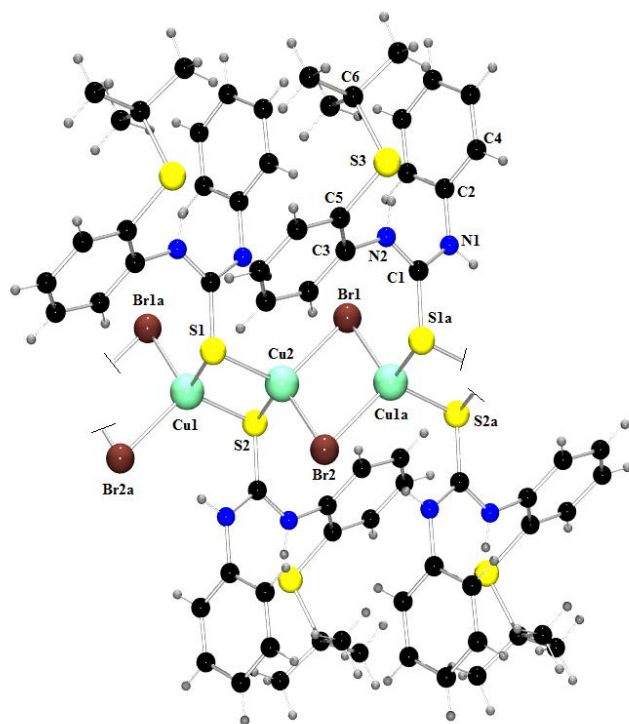
Der Ligand **L6** (unten) bildet mit der, sowohl experimentell als auch durch DFT-Berechnungen bestimmten, *cis*-Konformation der NH-Protonen, nicht das Bindungsmotiv **M2** (wie **L4**), sondern **M3** aus, welches unendliche Ketten beinhaltet, die im Gegensatz zu **M2** über die Thioether- und Pyridin-Funktion durch Wasserstoff-Brücken verknüpft sind. In diesem Fall stimmt die experimentell bestimmte Konformation mit der berechneten günstigsten eines einzelnen Moleküls überein.



Eine Analyse der anderen Thioharnstoff-Derivate, von denen kein verwendbares kristallines Material gewonnen werden konnte, hat gezeigt, dass sie alle Wasserstoff-Brückenbindungen besitzen. Das abschließende Fazit ist, dass sich unter Berücksichtigung der Wasserstoff-

Brückenbindungen und der Kenntnis ihres Bindungsmotivs, die Konformationen der NH-Protonen mittels DFT-Berechnungen bestätigen lassen. Jedoch können diese Berechnungen nicht zur Prognose verwendet werden, da die Kenntnis des Bindungsmotivs eine Voraussetzung ist. Aufgrund der relativ geringen Differenzen zwischen den Energieniveaus der Konformere eines Liganden liegt in Lösung vermutlich ein Gleichgewicht bzw. ein schneller Austausch zwischen den Konformeren vor.

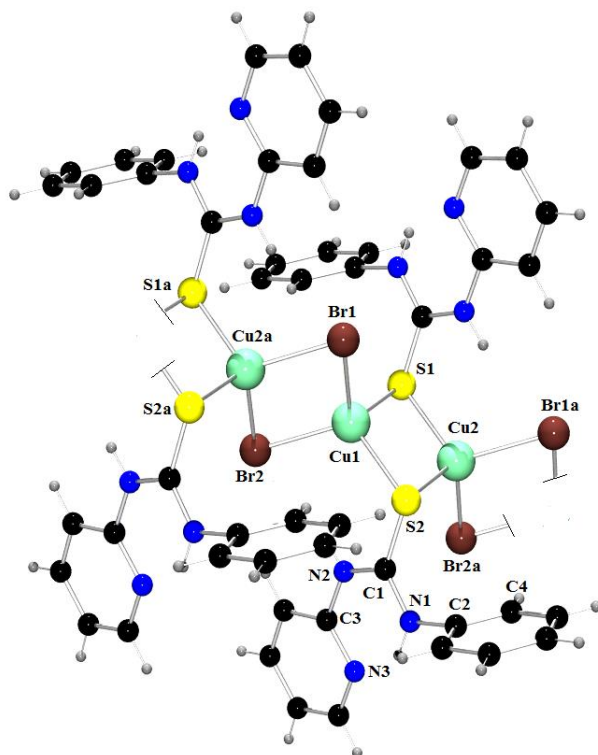
In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Kupfer-Komplexe dargestellt. Diese neuen Komplexe besitzen interessante strukturelle Merkmale und nehmen Bezug auf bekannte Strukturmuster. Zu diesen fünf, in kristalliner Form erhaltenen Komplexen, gehören zwei Koordinationspolymere, zwei zweikernige Komplexe und ein 6-kerniger Kupfer(I)-Cluster-Komplex.



Das Koordinationspolymer **K1** (ein Ausschnitt links) besteht aus einer unendlichen Kette aus über Brom-Brücken miteinander verknüpften planaren $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kernen, und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Cu(I)-Atome werden verzerrt tetraedrisch von je zwei Schwefel- und Brom-Atomen koordiniert und der Cu-Cu-Abstand des $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kerns beträgt etwa 2.7 Å. Untersuchungen dieses Komplexes weisen darauf hin, dass er in Lösung nicht als Koordinationspolymer, sondern sehr wahrscheinlich als

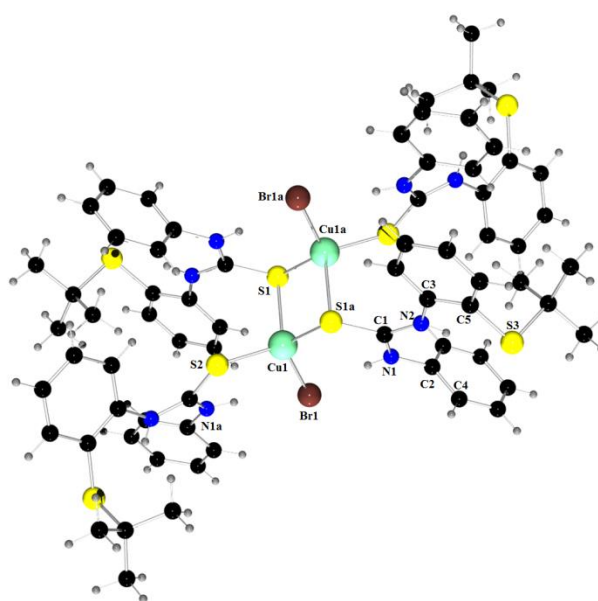
zweikerniges Fragment vorliegt. Dies gilt auch für die Komplexe **K2** bis **K4**. Hergestellt wurde der Komplex durch Reduktion von 1 mmol CuBr_2 durch das Thioharnstoff-Derivat **L1** (2 mmol) in MeCN. Der eingesetzte Ligand besitzt eine Thioether-Funktion, die jedoch nicht am Kupfer koordiniert wird. Auch in den Komplexen treten stabilisierende Wasserstoff-Brücken-Bindungen (N-H \cdots Br-Brücken) auf.

Das Koordinationspolymer **K2** (links) ist analog zu **K1** aufgebaut, abgesehen von der Substitution des Thioharnstoff-Liganden. Zur Herstellung dieses Komplexes wurden 2 mmol



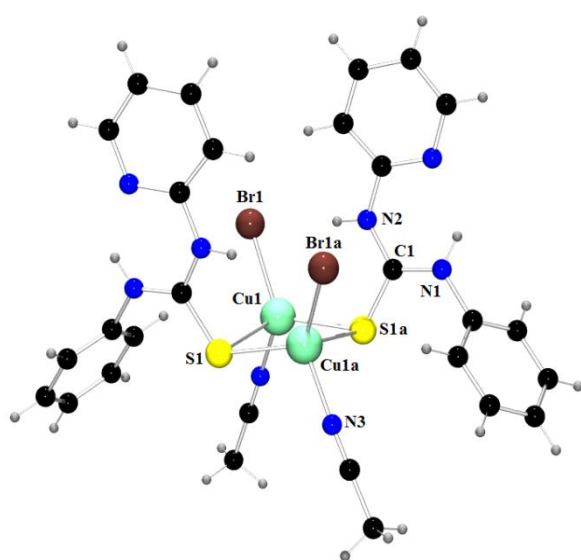
des Liganden **L10** mit CuBr₂ (1 mmol) in MeCN umgesetzt. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c. Die Cu(I)-Atome werden analog zu **K1** verzerrt tetraedrisch von je zwei Schwefel- und Brom-Atomen koordiniert und der Cu-Cu-Abstand des [Cu₂S₂]-Kerns beträgt etwa 2.8 Å. Der Komplex ist im Gegensatz zu **K1** oxidationsempfindlich. Wie es auch in **K1** der Fall ist, werden auch hier stabilisierende N-H···Br-Brücken ausgebildet (~ 2.4 Å). Innerhalb des Liganden tritt eine weitere Wasserstoff-Brücken-Bindung auf (N_{Py}···H-N1).

Zu den zweikernigen Cu(I)-Komplexen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert werden konnten, gehört auch der Komplex **K3**, der triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisiert. Die Herstellung dieses Komplexes kann mit zwei verschiedenen Edukten durchgeführt werden. Dazu werden CuBr₂ oder **K1** mit einem Äquivalent von jeweils 1 bzw. 3 mmol **L1** in MeCN versetzt. Die Cu-Atome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils einem Brom- und drei Schwefel-Atomen aus dem Liganden koordiniert, von denen eines terminal am Kupfer gebunden ist. Die terminalen Liganden nehmen eine anti-Position ein. Der Cu-Cu-Abstand in diesem Komplex beträgt etwa 3.1 Å und der [Cu₂S₂]-Kern ist planar aufgebaut. Auch bei diesem Komplex



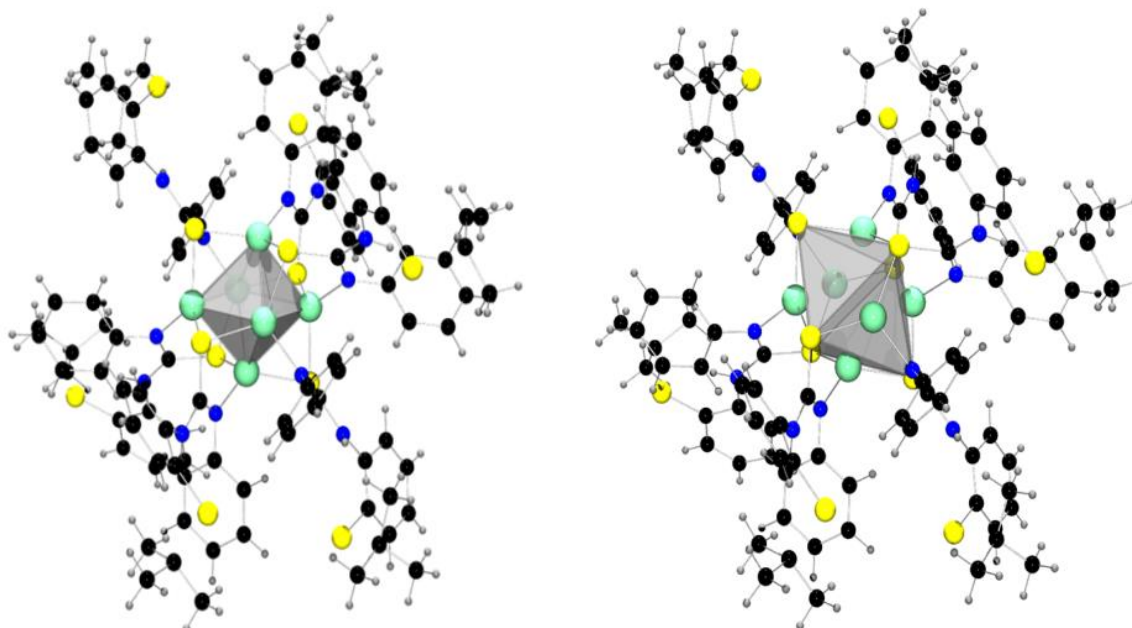
treten stabilisierende Wasserstoff-Brücken zum Brom-Atom auf und der Thioether zeigt keine Koordination hinsichtlich der Cu-Atome.

Der zweikernige Komplex **K4** (unten) konnte aus der Mischung der Mutterlauge verschiedener Reaktionsansätze isoliert werden. Er kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe Pbcn. Der



Schwefel-verbrückte Kern ist nicht planar aufgebaut und die beiden Brom-Atome nehmen eine syn-Position ein. Die Cu(I)-Atome werden verzerrt tetraedrisch von zwei Schwefel-, einem Brom- und einem Stickstoff-Atom koordiniert. Der Cu-Cu-Abstand beträgt etwa 2.8 Å. Die Brom-Atome sind auch hier Bestandteil einer N-H··Br-Brücke.

Der 6-kernige Komplex **K5** (nächste Seite oben) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$. Für die Herstellung dieses Komplexes sind vier Möglichkeiten bekannt. Die ersten drei Wege verlaufen über Umsetzungen des Liganden **L1** mit Cu(II)triflat (1:1) mit *n*-BuLi oder durch eine analoge Reduktion der Komplexe **K1** oder **K2**. Auf dem vierten Weg erfolgt die Synthese elektrochemisch durch Nutzung eines Cu-Blechs als Anode und einer Platinkathode. Dabei wird das H-Atom einer Amin-Funktion deprotoniert und zu elementarem Wasserstoff reduziert. Durch diesen elektrochemischen Weg erhält man den Komplex in deutlich höheren Ausbeuten. Die Cu-Atome des Cu(I)-Komplexes werden jeweils von zwei Schwefel- und einer Stickstoff-Funktion koordiniert. Der Komplex lässt sich in zwei Heterozyklen unterteilen, die jeweils drei Schwefel- und drei Kupfer-Atome enthalten, und sich um eine Position gegeneinander verdreht in einer Sesselkonformation gegenüberliegen und werden über sechs Cu-N-C-S-Brücken miteinander verbunden. Die Cu-Atome bilden darin ein nahezu ideales Oktaeder aus, wohingegen die Schwefel-Atome sich besser als ein tetragonal gestrecktes Oktaedersystem beschreiben lassen. Insgesamt betrachtet lässt sich der Komplex als gestreckter Prisma-Cluster beschreiben. Der mittlere Cu-Cu-Abstand beträgt 2.893 Å.



Obwohl es keines der Hauptziele gewesen ist, werden die Komplexe mit dem Cu_A-Zentrum verglichen. Abgesehen von **K5** besitzen alle Komplexe die Eigenschaft, dass sie nicht halogenfrei sind. Halogene sind in diesem System nicht biorelevant. Jedoch ist **K5** ein 6-kerniger Komplex und stimmt in dieser Hinsicht nicht mit dem zweikernigen Cu_A-Zentrum überein. Diese strukturellen Eigenschaften erfüllen die Komplexe **K3** und **K4**, die einen Schwefel-verbrückten zweikernigen Cu-Kern bilden. Im Cu_A-Zentrum sind diese verbrückenden Funktionen jedoch Thiolate, während es sich hierbei um Thione handelt, die man höchstens als „maskierte“ Thiolate bezeichnen kann aufgrund ihrer mesomeren Grenzstruktur und ihrer CS-Bindungslänge. Im Gegensatz zu **K3**, der den planaren Aufbau des biologischen Vorbildes widerspiegelt, ist **K4** aufgrund der syn-Stellung der Liganden nicht planar aufgebaut. An dem Cu_A-Zentrum koordinieren außerdem Stickstoff-Atome, wie es in **K4** durch MeCN modelliert wird. Auch die Koordinationspolymere sind keine geeigneten Modelle für das biologische Vorbild. Neben den strukturellen Eigenschaften kommt noch hinzu, dass diese Komplexe **K1-5** allesamt Kupfer-Atome in der Oxidationsstufe +1 besitzen und nicht in einen gemischtvalenten Zustand überführbar sind, wie die cyclovoltammetrischen Untersuchungen gezeigt haben. Zudem sind die Cu-Cu-Abstände zu groß, um von einer direkten Cu-Cu-Bindung sprechen zu können.

Trotzdem besitzen diese Komplexe großes Potential für weitere Forschung im Hinblick auf Modellkomplexe und neuartige Strukturmuster in der Thioharnstoff-Chemie. Durch die Synthese und Charakterisierung der zweikernigen Komplexe und auch der Koordinationspolymere ist die Tendenz zur Bildung von Schwefel-verbrückten Systemen

verdeutlicht worden. Diese Systeme können weiter ausgebaut werden, um Biomolekülen besser zu entsprechen. Durch den Einbau von N-Donor-Funktionen und die Abspaltung der Brom-Atome könnten die Komplexe angepasst werden. Die elektrochemische Synthese von **K5** hat gezeigt, dass die Deprotonierung der Amin-Funktion auch ohne den Zusatz einer starken Base wie *n*-BuLi funktioniert. Da das Thioharnstoff-Derivat selbst als reduzierende Spezies dient, könnte es, durch die Variation der Substituenten z.B. mit *tert*-Butyl-Gruppen oder anderen Gruppen mit +I-Effekt an den NH-Funktionen, sowie der Substitution der Wasserstoffe an diesen Funktionen, zu einer Verschiebung des mesomeren Gleichgewichtes zugunsten der Thiol-Form kommen, wodurch sie als besserer Zugang zur Synthese von aktiven Zentren von Biomolekülen dienen können.

Kapitel 6: Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Apparaturen

Die Synthesen der Liganden und Komplexe erfolgten unter anaeroben und wasserfreien Bedingungen. Die Umsetzungen mit den Metallsalzen wurden in Inertgas-Handschuhboxen durchgeführt.

6.2 Chemikalien

Die Lösungsmittel wurden soweit vorhanden an der Lösungsmittel-Trockenanlage entnommen und eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet^[148], unter Argon destilliert und entgast. Soweit nicht anders angegeben, wurden die genutzten Chemikalien von den Firmen Fluka, Sigma Aldrich, Acros Organics, abcr und Merck erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

6.3 Analytik und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die Analysen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Firma *Bruker Avance 500* bei 30°C durchgeführt. Die in den Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala, bezogen auf TMS ($\delta=0$) und sind in ppm angegeben. Die Kalibrierung der Signale erfolgt im ^1H -NMR-Spektrum über den nicht deuterierten Anteil des deuterierten Lösungsmittels. Die genutzten deuterierten Lösungsmittel werden bei den jeweiligen Proben aufgeführt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde das Gerät *Elemental Analyse Modell 240* der Firma PERKIN-ELMER durchgeführt. Mit Hilfe dieser Analyse konnte der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel in der jeweiligen Probe bestimmt werden. Die Messung und Kalibrierung des Gerätes erfolgte durch Frau M. Busse.

IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden mit dem Gerät FT-IR-Spektrometer *Vertex 70* von der Firma Bruker aufgenommen. Die Feststoffe wurden mittels der ATR-Technik vermessen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Analyse wurde mit einem Diffraktometer des Typs *AXS SMART APEX* der Firma Bruker bei -153°C ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten und konventionellen Fourier-Methoden charakterisiert und alle nicht H-Atome anisotrop gegen F^2 verfeinert. Standardmäßig werden die Wasserstoffatome aus Differenzfourier-Synthesen ermittelt und auf idealisierten Lagen isotrop verfeinert.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen wurden über das Spektralphotometer *Varian Cary 50* durchgeführt. Die Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Proben verzeichnet.

Cyclovoltammertie

Die Cyclovoltammogramme und Square-Wave Voltammogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem Metrohm-Autolab Potentiostat PGSTAT 101 in einer THF/ 0.1 M $(n\text{-Bu}_4)\text{NPF}_6$ Lösung mit einer Komplekonzentration von ca. 0.001 mol/L aufgenommen. Folgende Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet: Platin-Arbeitselektrode ($d = 1 \text{ mm}$), Ag/ 0.01 M AgNO_3 / MeCN Referenzelektrode und Platin-Gegenelektrode. Nach jeder Messreihe wurde Ferrocen als interner Standard hinzugegeben, so dass die Redoxpotentiale gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc/Fc^+) angegeben werden. Alle Messungen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trocknen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

Programmpaket Gaussian09

Die Rechnungen wurden mit dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311+G(d) und dem Hybrid-Funktional rTPSSH^[167] durchgeführt. Die Anfangsgeometrien wurden durch ChemDraw generiert oder falls vorhanden aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erstellt und bei den einzelnen Konformeren wurden die jeweiligen Wasserstoffe, in einer Ebene mit der Thioharnstoff-Gruppe, entsprechend angeordnet. Die Rechnungen wurden im Vakuum durchgeführt und die IR-Spektren zeigen keine negativen Frequenzen zur Sicherstellung eines lokalen Minimums.^[194]

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrische Untersuchung erfolgte durch das Gerät *MAT 8200* der Firma *FINNIGAN*. Die Probe wurde mit einem TOF (time of flight) Massenspektrometer und ESI (Elektro-Spray-Ionisation) bei Raumtemperatur in MeCN analysiert.

6.4 Synthese und Charakterisierung der Thioharnstoff-Liganden

6.4.1 Synthese der primären Amine

Die für die Thioharnstoff-Liganden benötigten primären Amine 2-(*tert*-Butylthio)anilin (**A1**),^[195] 2-((2-Aminoethyl)thio)-N,N-dimethylethan-1-amin (**A2**),^[196] 2-((Pyridin-2-ylmethyl)thio)ethan-1-amin (**A3**)^[197] und 2-((Pyridin-2-ylmethyl)thio)anilin (**A4**)^[197] wurden mittels literaturbekannten Synthesen hergestellt.

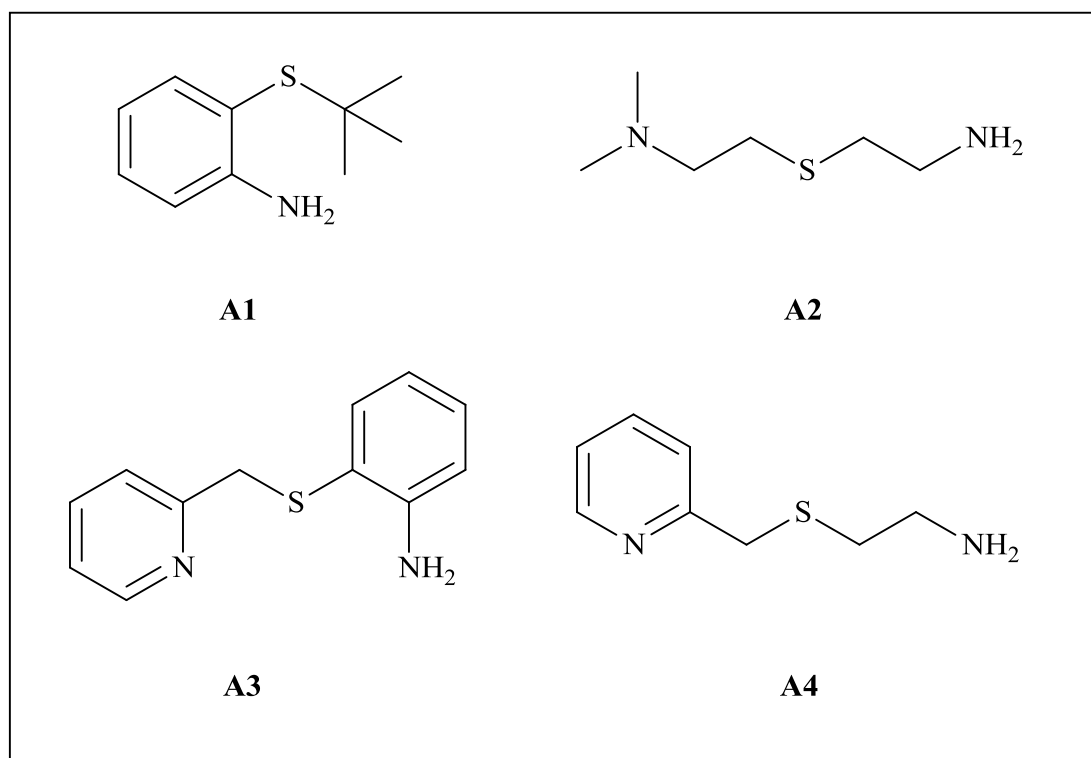


Abb. 103: Darstellung der primären Amine

6.4.2 Synthese von 2-(*tert*-Butylthio)anilin (**A1**)

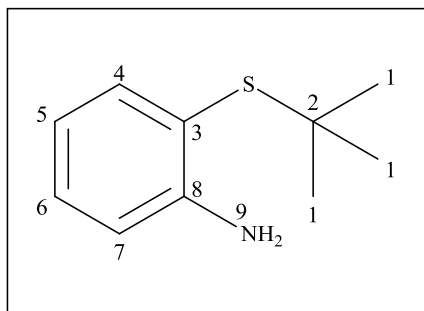
Zu einer Mischung von 40 mL Wasser und 51 mL 96%iger Schwefelsäure und 12.9 g (167 mmol) *tert*-Butanol werden unter Schutzgas und bei 0°C innerhalb von 15 min 15 g

(120 mmol) 2-Aminothiophenol dazu getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und in 90 mL Wasser aufgenommen und 30 min gerührt. Bei 10-15°C wird die Reaktionsmischung mit 30%iger NaOH-Lösung (ca. 40 mL) auf pH 9 gestellt. Die Lösung wird zwei Mal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen. Die gesammelten Etherextrakte werden noch einmal mit Wasser (30 mL) gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Nachdem der Diethylether am HV entfernt wurde, erhält man ein grünliches Öl.

Ausbeute: **13.57 g (62.47 %)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 1.34 (s, 9H, H1); 4.45 (s, 2H, H9); 6.69 (ddd, 1H, H6, ³J_{HH} = 7.57 Hz, ⁴J_{HH} = 1.34 Hz) 6.74 (dd, 1H, H7, ³J_{HH} = 8.05 Hz, ⁴J_{HH} = 1.22 Hz); 7.16 (ddd, 1H, H5, ³J_{HH} = 7.64 Hz, ⁴J_{HH} = 1.57 Hz); 7.38 (dd, 1H, H4, ³J_{HH} = 7.68 Hz, ⁴J_{HH} = 1.45 Hz)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 31.12 (CH₃, C1); 47.82 (C_q, C2); 114.88 (CH, C7); 115.84 (C_q, C8); 117.82 (CH, C6); 130.60 (CH, C5); 139.54 (CH, C4); 150.40 (C_q, C3)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 680 (w), 746 (vs), 808 (vw), 835 (vw), 850 (vw), 937 (w), 1024 (m), 1080 (w), 1155 (m), 1167 (m), 1217 (vw), 1249 (m), 1306 (m), 1363 (m), 1390 (w), 1444 (m), 1456 (m), 1475 (s), 1602 (s), 2860 (w), 2896 (m), 2921 (m), 2939 (m), 2958 (m), 3016 (vw), 3064 (vw), 3365 (w), 3467 (w)

6.4.3 Synthese von 2-((2-Aminoethyl)thio)-N,N-dimethylethanamin (**A2**)

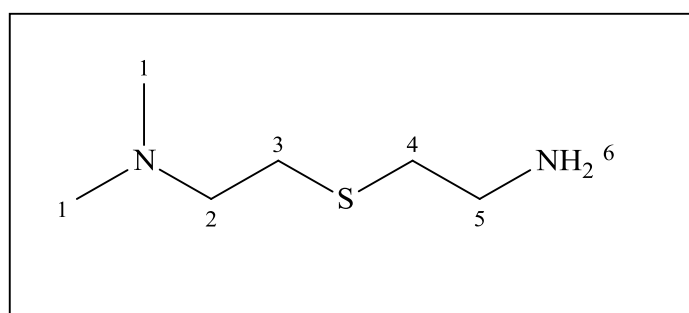
In einem Dreihalskolben werden unter Schutzgas 10.25 g (50 mmol) 2-Bromethylanin Hydrobromid und 7.08 g (50 mmol) Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid in 40 mL abs. Methanol vorgelegt. Bei -10°C wird innerhalb von 30 min eine Natriummethanolat-Lösung (4.72 g Na in 80 mL MeOH) dazu getropft. Danach wird das Eisbad entfernt und die

Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird dann im HV entfernt. Die Rückstände werden in DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das DCM wird anschließend im HV entfernt. Man erhält ein gelbliches Öl.

Ausbeute: **4.79 g (65 %)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 0.88 (s, 2H, H6); 1.60 (s, 6H, H1); 1.85 (t, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 7.38$ Hz); 1.98 (t, 4H, H3/H4, $^3J_{\text{HH}} = 7.29$ Hz); 2.21 (t, 2H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 6.62$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 29.10 (CH_2 , C3); 36.19 (CH_2 , C4); 40.98 (CH_2 , C5); 44.77 (CH_3 , C1); 59.01 (CH_2 , C2)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 758 (w), 818 (w), 850 (m), 895 (vw), 956 (vw), 1006 (m), 1039 (m), 1053 (m), 1097 (w), 1136 (m), 1168 (m), 1226 (w), 1303 (s), 1317 (s), 1375 (m), 1459 (vs), 1571 (s), 1631 (m), 2138 (vw), 2779 (m), 2823 (m), 2862 (m), 2943 (m), 3352 (m)

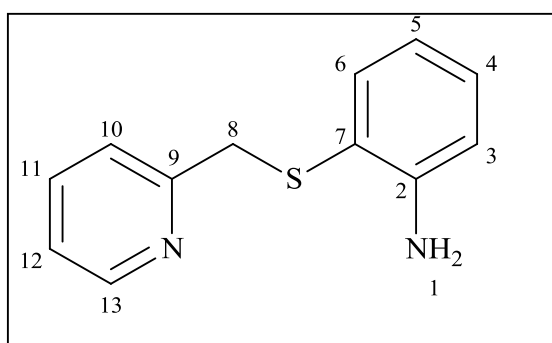
6.4.4 Synthese von 2-(2-Pyridinylmethylthio)anilin (**A3**)

In einem Dreihalskolben wird eine Lösung von 3.40 g (26.6 mmol) 2-Aminothiophenol und 1.22 g (ca. 54 mmol) Natrium in 30 mL abs. Methanol vorgelegt und eine Lösung von 4.37 g (26.6 mmol) 2-Chloromethylpyridin Hydrochlorid in 10 mL abs. Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 8 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird am HV eingengt und 250 mL Wasser wird zugegeben. Das braune Öl wird abgetrennt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und mit Aktivkohle versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am HV erhält man das Produkt als ein dunkles Öl.

Ausbeute: **3.00 g (45 %)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 4.03 (s, 2H, H8); 4.31 (s, 2H, H1); 6.57 (ddd, 1H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 7.49$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.30$ Hz) 6.65 (dd, 1H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 8.06$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.24$ Hz); 6.97 (ddd, 1H, H10, $^3J_{\text{HH}} = 7.76$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.02$ Hz); 7.06 (ddd, 1H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 7.89$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.62$ Hz; $^5J_{\text{HH}} = 0.65$ Hz); 7.08 (ddd, 1H, H12, $^3J_{\text{HH}} = 8.12$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.24$ Hz; $^5J_{\text{HH}} = \text{Hz}$); 7.19 (dd, 1H, H3, $^3J_{\text{HH}} = 7.69$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.58$ Hz); 7.48 (ddd, 1H, H11, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.88$ Hz); 8.51 (ddd, 1H, H13, $^3J_{\text{HH}} = 4.91$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.89$ Hz; $^5J_{\text{HH}} = 0.86$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 41.20 (CH_2 , C8); 114.88 (CH, C5); 116.84 (C_q , C7); 118.23 (CH, C4); 121.93 (CH, C12); 123.20 (CH, C10); 130.16 (CH, C6); 136.30 (CH, C11); 136.44 (CH, C3); 148.72 (C_q , C2); 149.54 (CH, C13); 157.96 (C_q , C9)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 627 (m), 671 (m), 683 (m), 742 (vs), 787 (m), 829 (w), 850 (w), 875 (w), 895 (w), 937 (vw), 962 (vw), 995 (m), 1024 (m), 1049 (m), 1085 (m), 1155 (m), 1209 (m), 1251 (m), 1305 (m), 1435 (s), 1446 (m), 1475 (s), 1568 (m), 1591 (m), 1605 (m), 2927 (vw), 3010 (vw), 3060 (w), 3176 (w), 3319 (w), 3438 (w)

6.4.5 Synthese von 2-(2-Pyridinylmethylthio)ethanamin (**A4**)

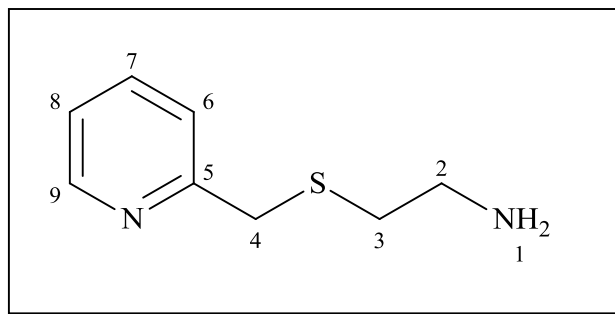
In einem Dreihalskolben wird eine Lösung von 0.69 g (6.1 mmol) 2-Aminoethanthiol und 0.97 g (24.4 mmol) Natrium in 30 mL abs. Methanol vorgelegt und eine Lösung von 1.0 g (6.1 mmol) 2-Chloromethylpyridin Hydrochlorid in 10 mL abs. Methanol zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Kap. 6.4.4. Man erhält ein gelbliches Öl.

Ausbeute: **0.5 g (48.7 %)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 1.79 (s, 2H, H1); 2.45 (t, 2H, H3; $^3J_{\text{HH}} = 7.16$ Hz); 2.68 (t, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 7.56$ Hz); 3.69 (s, 2H, H4); 7.01 (ddd, 1H, H8, $^3J_{\text{HH}} = 7.41$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.98$ Hz; $^5J_{\text{HH}} = 0.97$ Hz); 7.23 (dd, 1H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 7.89$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz); 7.51 (ddd, 1H,

H7, $^3J_{\text{HH}} = 7.68 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.96 \text{ Hz}$); 8.37 (ddd, 1H, H9, $^3J_{\text{HH}} = 4.90 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.91 \text{ Hz}$); $^5J_{\text{HH}} = 0.90 \text{ Hz}$)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 35.44 (CH_3 , C3); 37.61 (CH_2 , C4); 40.76 (CH_2 , C2); 121.86 (CH, C8); 122.98 (CH, C6); 136.69 (CH, C7); 149.06 (CH, C9); 158.71 (C_q , C5)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 627 (m), 700 (m), 748 (vs), 790 (m), 829 (w), 869 (m), 993 (m), 1022 (m), 1047 (w), 1070 (vw), 1087 (w), 1151 (w), 1211 (m), 1277 (vw), 1305 (w), 1354 (vw), 1384 (w), 1413 (m), 1433 (vs), 1471 (m), 1568 (m), 1589 (s), 1666 (w), 2862 (w), 2918 (w), 3006 (vw), 3049 (vw), 3182 (vw), 3284 (vw), 3353 (w)

6.4.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Thioharnstoffe

Die Synthese erfolgt analog zu der von *Kong et al.* publizierten Methode.^[151] Die Lösung des entsprechenden Amins in 120 mL abs. MeCN wird bei RT mit dem entsprechenden Isothiocyanat (Phenylisothiocyanat (**T1**), 3-(Methylthio)propylisothiocyanat (**T2**) oder *p*-(Phenyl)-diisothiocyanat (**T3**)) versetzt. Die Umsetzungen erfolgen mit jeweils einem Äquivalent des Amins und einem Unterschuss des Isothiocyanats. Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man den entsprechenden Liganden. Abweichungen von der AAV werden bei dem betreffenden Liganden aufgeführt.

6.4.7 Synthese und Charakterisierung von **L1**

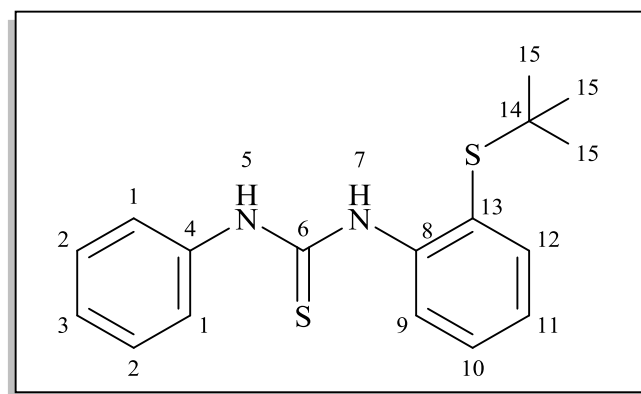
Die Synthese erfolgt entsprechend der AAV mit 2.17 g (12 mmol) des Amins **A1** und 1.3 mL (10.9 mmol) des Isothiocyanats **T1**. Nachdem die Reaktionslösung 3 h bei RT gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am HV entfernt. Bereits beim Einengen der Reaktionslösung im HV

fällt der Ligand 1-(2-(*tert*-Butylthio)phenyl)-3-phenylthioharnstoff **L1** als farbloser kristalliner Feststoff an. Durch Umkristallisieren aus MeCN konnte kristallines Material erhalten werden. Farbloser Feststoff.

Ausbeute: **2.57 g (74.6 %)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 1.06 (s, 9H, H15); 7.08 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.53$ Hz, 1H, H11); 7.35-7.43 (m, 4H, H1, H3, H10); 7.46 (dd, 1H, H12, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz); 7.49 (ddd, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz); 8.27 (s, 1H, H5); 8.84 (dd, 1H, H9, $^3J_{\text{HH}} = 8.20$ Hz); 9.23 (s, 1H, H7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 30.47 (CH_3 , C15); 47.96 (C_q , C14); 122.33 (CH, C9); 123.03 (C_q , C13); 124.34 (CH, C11); 126.57 (CH, C1); 128.00 (CH, C3); 129.79 (CH, C10); 130.18 (CH, C2); 136.00 (C_q , C4); 138.50 (CH, C12); 141.90 (C_q , C8); 178.39 (C_q , C6)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 606 (vw), 627 (w), 658 (m), 696 (m), 735 (m), 760 (s), 773 (m), 808 (vw), 837 (vw), 910 (w), 939 (m), 1003 (w), 1024 (vw), 1035 (w), 1072 (m), 1120 (m), 1165 (m), 1176 (s), 1254 (m), 1288 (m), 1308 (m), 1360 (m), 1390 (vw), 1437 (m), 1448 (m), 1471 (m), 1487 (m), 1512 (s), 1531 (vs), 1577 (m), 2860 (vw), 2896 (vw), 2922 (vw), 2937 (vw), 2958 (w), 2975 (w), 3033 (vw), 3062 (vw), 3089 (vw), 3186 (w), 3242 (w)

MS-ESI: (m/z (%.)): 317.11 (100) [M^+]; 261.05 (21) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$]; 182.10 (52) [$\text{M}^+ - \text{PhNCS}$]; 126.03 (73) [$\text{M}^+ - \text{tBu}, \text{PhNCS}$]

Elementaranalyse:

Berechnet: 64.52 % C, 8.85 % N, 6.37 % H, 20.26 % S

Gemessen: 64.64 % C, 8.94 % N, 6.26 % H, 20.51 % S

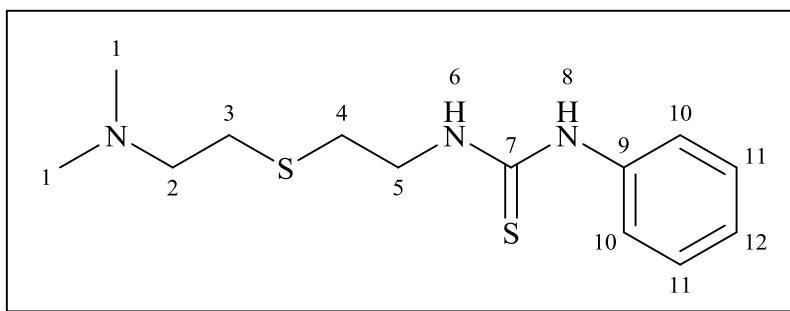
6.4.8 Synthese und Charakterisierung von **L2**

Synthese erfolgte analog zu der AAV mit 1.77 g (12 mmol) des Amins **A2** und 1.3 mL (10.9 mmol) des Isothiocyanats **T1**. Die Reaktionslösung wurde 3 h gerührt und danach das Lösungsmittel am HV abgezogen. Zurück blieb ein gelblicher öliger Rückstand. Dieser wird mit H₂O versetzt und mit DCM (30 mL) dreimal gewaschen. Die DCM-Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird am HV entfernt. Es entsteht ein hellgelber Feststoff. Dieser wird mit Diethylether gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: **2.17 g (62.7%)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 2.16 (s, 6H, H1); 2.44 (t, 2H, H2, ³J_{HH} = 7.27 Hz); 2.57 (t, 2H, H3, ³J_{HH} = 7.21 Hz); 2.74 (t, 2H, H4, ³J_{HH} = 6.41 Hz); 3.77 (dd, 2H, H5, ³J_{HH} = 6.37 Hz); 6.70 (s, 1H, H6/H8); 7.22 (m, 3H, H11/H12); 7.36 (m, 2H, H10); 8.51 (s, 1H, H6/H8)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 29.44 (CH₂, C3); 31.49 (CH₂, C4); 44.19 (CH₂, C5); 45.16 (CH₃, C1); 59.17 (CH₂, C2); 124.99 (CH, C11/C12); 126.97 (CH, C11/C12); 130.03 (CH, C10); 136.50 (C_q, C9); 180.50 (C_q, C7)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 603 (w), 638 (m), 690 (s), 709 (m), 731 (m), 742 (m), 758 (m), 775 (w), 814 (m), 841 (m), 903 (vw), 918 (vw), 968 (m), 1006 (s), 1031 (s), 1051 (m), 1070 (m), 1093 (s), 1138 (m), 1161 (s), 1195 (m), 1247 (m), 1288 (m), 1315 (s), 1334 (s), 1377 (m), 1408 (m), 1429 (m), 1448 (m), 1458 (m), 1467 (m), 1492 (vs), 1521 (vs), 1593 (m), 2711 (vw), 2777 (m), 2819 (m), 2825 (m), 2862 (m), 2944 (m), 2983 (m), 2993(m), 3058 (w), 3147 (m)

MS-ESI: (m/z (%.)): 312.15 (8); 284.12 (100) [M⁺]; 211.04 (9); 179.06 (24)

Elementaranalyse:

Berechnet: 55.08 % C, 14.82 % N, 7.47 % H, 22.62 % S

Gemessen: 54.97 % C, 13.80 % N, 7.21 % H, 21.59 % S

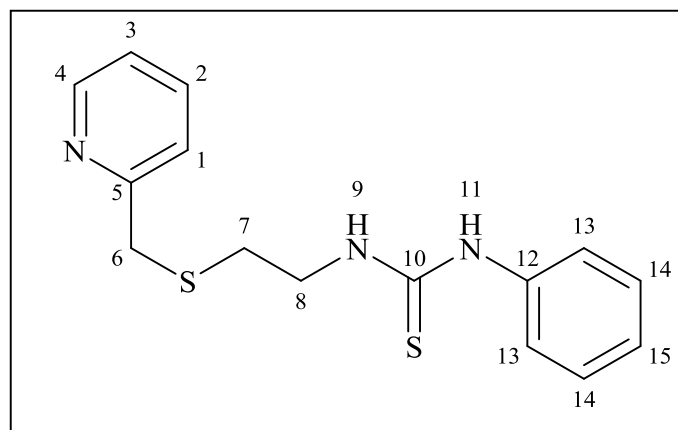
6.4.9 Synthese und Charakterisierung von **L3**

Bei der Synthese von **L3** wurden 1.98 g (11.7 mmol) von **A4** und 1.32 mL (11.0 mmol) **T1** in MeCN (100 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und es entstand ein grünes Öl. Das Öl wurde mit Petrolether (60-95°C) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Es entsteht ein hellgrauer Feststoff, der abgetrennt wird.

Ausbeute: **2.54 g (76.3 %)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 2.77 (t, 2H, H7, ³J_{HH} = 7.18); 3.79 (s, 2H, H6); 3.83 (dd, 2H, H8, ³J_{HH} = 6.98 Hz); 6.97 (s, 1H, H9); 7.08 (ddd, 1H, H3, ³J_{HH} = 7.27 Hz, ⁴J_{HH} = 4.96 Hz, ⁵J_{HH} = 0.98 Hz); 7.23-7.25 (m, 4H, H1/H13/H15); 7.35 (t, 2H, H14, ³J_{HH} = 7.43 Hz); 7.58 (ddd, 1H, H2, ³J_{HH} = 7.89 Hz); 8.14 (s, 1H, H11); 8.27 (d, 1H, H4, ³J_{HH} = 7.24 Hz)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 31.40 (CH₂, C7); 37.70 (CH₂, C6); 44.40 (CH₂, C8); 122.02 (CH, C3); 123.09 (CH, C1); 125.18 (CH, C13); 127.20 (CH, C15); 129.95 (CH, C14); 136.97 (CH, C2); 136.42 (C_q, C12); 149.37 (C_q, C4); 158.49 (C_q, C5); 180.30 (C_q, C10)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 601 (w), 615 (w), 629 (w), 644 (m), 692 (vs), 729 (s), 739 (s), 754 (s), 812 (w), 827 (vw), 842 (vw), 874 (m), 897 (w), 918 (w), 962 (vw), 999 (m), 1024 (w), 1051 (w), 1072 (m), 1086 (m), 1105 (m), 1138 (w), 1155 (m), 1165 (m), 1244 (s), 1294 (m), 1317 (m), 1344 (m), 1384 (w), 1415 (m), 1434 (s), 1448 (m), 1473 (s), 1492 (m), 1529 (vs), 1569 (w), 1589 (m), 2908 (w), 2935 (w), 2953 (w), 2976 (w), 3003 (m), 3018 (m), 3058 (w), 3101 (w), 3159 (m)

MS-ESI: m/z (%): 304.09 (42) [M⁺]; 211.03 (100) [M⁺-PyCH₃]; 124.02 (21) [M⁺-Ph-NHCSNH-(CH₂)₂]

Elementaranalyse:

Berechnet: 59.37 % C, 13.85 % N, 5.65 % H, 21.13 % S

Gemessen: 59.29 % C, 13.67 % N, 5.74 % H, 20.75 % S

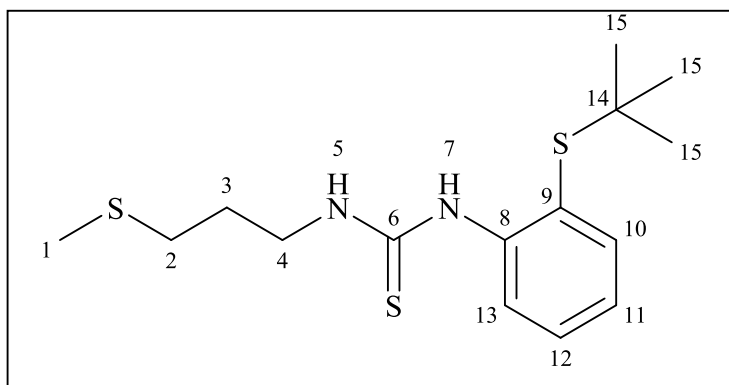
6.4.10 Synthese und Charakterisierung von **L4**

Synthese erfolgte analog zu der AAV mit 1.7 g (9.4 mmol) des Amins **A1** und 0.8 mL (6.7 mmol) des Isothiocyanats **T2** in MeCN (40 mL). Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt. Das Öl wurde mit Petrolether (60-95°C) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Der entstandene kristalline farblose Feststoff wird danach am HV getrocknet.

Ausbeute: **1.28 g (58.3 %)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 1.26 (s, 9H, H15); 1.92 (dt, 2H, H3, ³J_{HH} = 7.66 Hz); 2.04 (s, 3H, H1); 2.53 (t, 2H, H2, ³J_{HH} = 7.92 Hz); 3.73 (d, 2H, H4, ⁴J_{HH} = 5.42 Hz); 6.69 (s, 1H, H5); 7.12 (dd, 1H, H11 o. H12, ³J_{HH} = 8.18 Hz); 7.39 (dd, 1H, H11 o. H12, ³J_{HH} = 8.63 Hz); 7.57 (d, 2H, H10/H13, ³J_{HH} = 7.30 Hz); 8.47 (s, 1H, H7)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 15.46 (CH₃, C1); 27.74 (CH₂, C3); 30.80 (CH₃, C15); 31.80 (CH₂, C2); 44.41 (CH₂, C4); 48.02 (C_q, C14); 122.66 (C_q, C8 o. C9); 125.10 (CH, C11 o. C12); 130.45 (CH, C11 o. C12); 139.91 (C_q, C8 o. C9); 140.89 (CH, C10/C13); 180.16 (C_q, C6)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 648 (w), 692 (s), 719 (w), 737 (m), 752 (s), 858 (vw), 870 (w), 933 (vw), 956 (w), 1039 (m), 1103 (w), 1126 (w), 1145 (m), 1165 (s), 1207 (m), 1224 (m), 1263 (s),

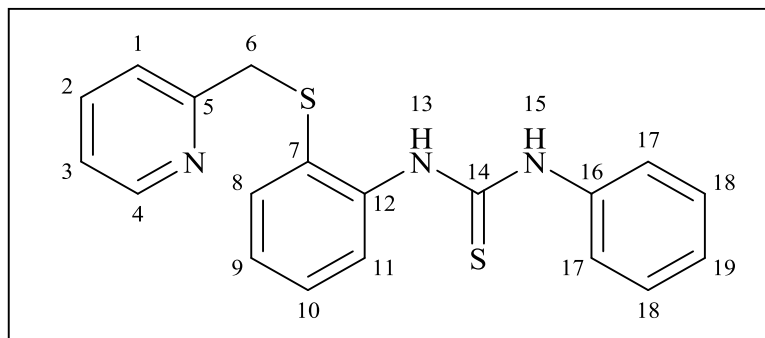
Elementaranalyse:

Gemessen: 54.96 % C, 8.60 % N, 7.24 % H, 29.08 % S

Synthese erfolgte analog zu der AAV mit 2.59 g (12 mmol) des Amins **A3** und 1.3 mL (10.9 mmol) des Isothiocyanats **T1** in MeCN (120 mL). Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Es ist gelbliches Öl entstanden nach der Entfernung des Lösungsmittels. Das Öl wurde mit kaltem Diethylether versetzt und **L5** als gelber Feststoff ausgefällt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 4.04 (s, 2H, H6); 7.02-7.13 (m, 2H, H1-3/ H8-11/ H17-19); 7.21-7.44 (m, 8H, H1-3/ H8-11/ H17-19); 7.48-7.52 (m, 1H, H1-3/ H8-11/ H17-19); 8.03 (d, 1H, H1-3/ H8-11/ H17-19); 8.35 (dd, 1H, H4); 8.76 (s, 1H, H13/15); 8.85 (s, 1H, H13/15)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 41.26 (CH₂, C4); 122.21 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 123.24 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 125.42 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 125.80 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 126.34 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 126.98 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 128.69 (C_q, C7/12/16); 128.75 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 129.59 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 134.42 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 136.77 (CH, C1-3/ C8-11/ C17-19); 137.20 (C_q, C7/12/16); 139.59 (C_q, C7/12/16); 149.11 (CH, C4), 156.87 (C_q, C5); 179.94 (C_q, C14)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 613 (w), 627 (m), 656 (m), 669 (m), 696 (s), 719 (s), 742 (vs), 758 (m), 783 (vw), 796 (w), 841 (w), 864 (vw), 900 (vw), 926 (m), 943 (vw), 960 (vw), 979 (w), 995 (w), 1022 (m), 1035 (w), 1049 (w), 1070 (m), 1130 (m), 1153 (m), 1172 (m), 1199 (m), 1222 (s), 1247 (m), 1272 (m), 1292 (m), 1311 (m), 1357 (m), 1433 (s), 1446 (s), 1468 (s), 1498 (s), 1531 (s), 1568 (m), 1591 (m), 1624 (m), 2858 (vw), 2893 (vw), 2937 (w), 2958 (w), 3002 (w), 3057 (w), 3103 (vw), 3132 (w), 3193 (m), 3244 (w)

MS-ESI: m/z (%) 352.09 [M⁺] (70), 259.03 (51) [M⁺-PhNH₂]; 227.06 (100) [M⁺-Py-MeSH]

Elementaranalyse:

Berechnet: 64.92 % C, 11.95 % N, 4.87 % H, 18.25 % S

Gemessen: 65.58 % C, 11.91 % N, 5.02 % H, 18.35 % S

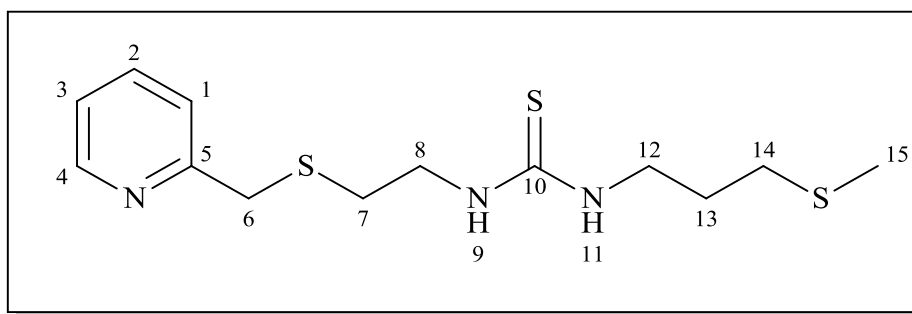
6.4.12 Synthese und Charakterisierung von **L6**

Bei der Synthese von **L6** wurden 2.03 g (12 mmol) von **A4** und 1.45 mL (10.9 mmol) **T2** in MeCN (120 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am HV entfernt und es entstand ein gelbliches Öl. Das Gemisch wird in wenig Methanol gelöst und in ein Eisbad gestellt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: **2.07 g (60.2 %)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 1.86 (ddd, 2H, H13, ³J_{HH} = 7.53 Hz); 2.03 (s, 3H, H15); 2.51 (t, 2H, H14, ³J_{HH} = 7.54 Hz); 2.71 (t, 2H, H7, ³J_{HH} = 7.54 Hz); 3.54 (s, 2H, H12); 3.69 (s, 2H, H8); 3.82 (s, 2H, H6); 6.75 (s, 1H, H9 / H11); 7.09 (s, 1H, H9 / H11); 7.16 (ddd, 1H, H3, ³J_{HH} = 7.58 Hz); 7.31 (dd, 1H, H1, ³J_{HH} = 7.90 Hz); 7.64 (ddd, 1H, H2, ³J_{HH} = 7.81 Hz); 8.47 (ddd, 1H, H4)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 15.45 (CH₃, C15); 28.15 (CH₂, C13); 31.11 (CH₂, C7); 31.58 (CH₂, C14); 37.50 (CH₂, C6); 44.10 (CH₂, C8, C12); 122.30 (CH, C3); 123.46 (CH, C1); 137.29 (CH, C2); 149.10 (CH, C4); 158.60 (C_q, C5); 182.01 (C_q, C10)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 628 (m), 686 (s), 713 (m), 734 (s), 748 (s), 765 (m), 788 (m), 831 (w), 864 (w), 898 (w), 962 (m), 991 (m), 1003 (m), 1051 (m), 1066 (m), 1086 (m), 1136 (m), 1147 (m), 1176 (m), 1192 (m), 1213 (m), 1224 (m), 1265 (m), 1280 (s), 1319 (s), 1342 (m), 1369 (m), 1412 (m), 1435 (m), 1450 (m), 1473 (m), 1525 (vs), 1568 (m), 1589 (m), 2860 (w), 2916 (m), 2929 (m), 2964 (w), 3022 (m), 3207 (m), 3325 (m)

ESI-MS (m/z (%.)): 316.09 (100) [M^+]; 223.04 (61) [$\text{M}^+ - \text{Py-CH}_3$]; 211.03 (57) [$\text{M}^+ - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$]; 124.02 (24) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2 - \text{NHCSNH} - (\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$]

Elementaranalyse:

Berechnet: 49.49 % C, 13.32 % N, 6.71 % H, 30.49 % S

Gemessen: 49.31 % C, 13.28 % N, 6.37 % H, 31.41 % S

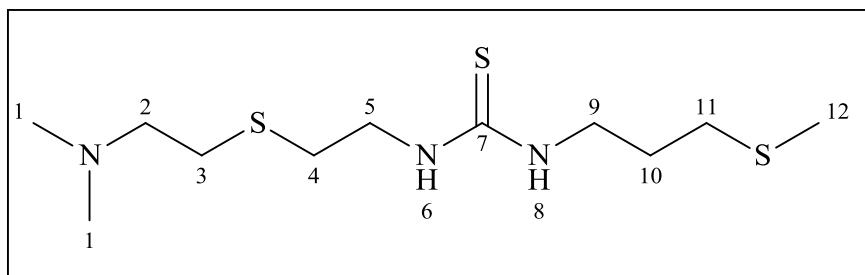
6.4.13 Synthese und Charakterisierung von **L7**

Bei der Synthese von **L7** wurden 1.77 g (12 mmol) von **A2** und 1.3 mL (10.9 mmol) **T2** in MeCN (120 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Der Rückstand wurde in DCM und Wasser aufgenommen und mit DCM gewaschen. Die gesammelte organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wird entfernt und das Lösungsmittel am HV abgezogen. Das Produkt ist ein bernsteinfarbenes Öl.

Ausbeute: **1.40 g (86.5%)**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 1.82 (ddd, 2H, H10, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz); 2.02 (s, 3H, H12); 2.18 (s, 6H, H1); 2.46 (dd, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz); 2.49 (d, 2H, H3 / H11, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz); 2.59 (dd, 2H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz); 2.70 (t, 2H, H3 / H11, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 3.64 (dd, 4H, H5, H9); 6.68 (s, 1H, H6 / H8); 6.80 (s, 1H, H6 / H8)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 30°C , δ [ppm]): 15.42 (CH_3 , C12); 28.06 (CH_2 , C10); 29.57 (CH_2 , C4); 31.51 (CH_2 , C3, C11); 43.76 (CH_2 , C5, C9); 45.16 (CH_3 , C1); 58.98 (CH_2 , C2); 182.10 (C_q , C7)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 665 (w), 692 (w), 735 (w), 767 (w), 850 (w), 896 (vw), 958 (w), 1007 (m), 1039 (m), 1053 (m), 1097 (m), 1132 (m), 1170 (m), 1226 (m), 1267 (s), 1292 (m), 1342 (m), 1383 (m), 1435 (m), 1460 (m), 1543 (vs), 2102 (vw), 2179 (vw), 2362 (vw), 2721 (w), 2779 (m), 2821 (m), 2860 (w), 2919 (m), 3062 (vw), 3255 (m)

ESI-MS (m/z (%)): 296.12 (63) [M^+]; 191.06 (100) [$\text{M}^+ - \text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$]]; 223.03 (41) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 143.06 (37)

Elementaranalyse:

Berechnet: 44.71 % C, 14.22 % N, 8.53 % H, 32.55 % S

Gemessen: 43.56 % C, 13.44 % N, 8.18 % H, 32.23 % S

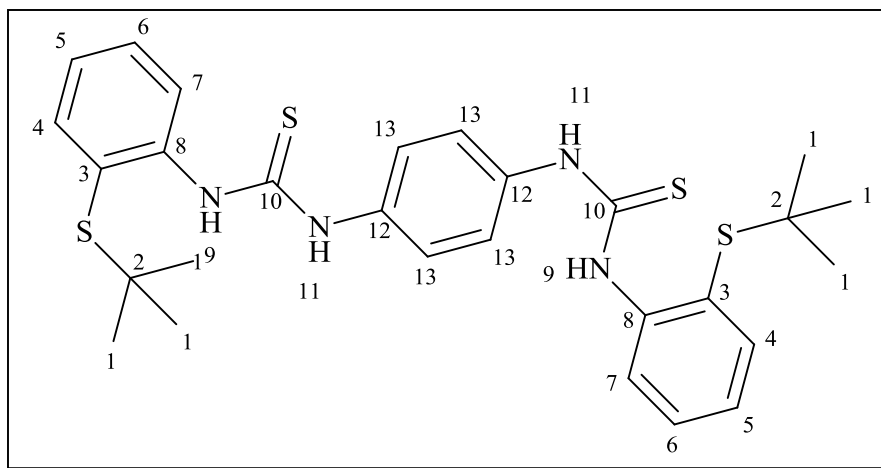
6.4.14 Synthese und Charakterisierung von **L8**

Synthese erfolgte analog zu der AAV mit 1.8 g (10 mmol) des Amins **A1** und 0.86 g (4.5 mmol) des Isothiocyanats **T3** in MeCN (100 mL). Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im HV verbleibt ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute: **1.70 g (68.1 %)**

^1H -NMR (500 MHz, $\text{THF}-d_8$, 30°C , δ [ppm]): 1.23 (s, 9H, H1); 7.08 (ddd, 1H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 7.51$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.97$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.07$ Hz); 7.39 (m, 1H, H7); 7.52 (dd, 1H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 7.42$ Hz); 7.60 (s, 2H, H13); 8.76 (d, 1H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 8.50$ Hz); 9.22 (s, 1H, H11); 9.53 (s, 1H, H9)

^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 30°C, δ [ppm]): 30.06 (CH_3 , C1); 47.26 (C_q , C2); 122.92 (C_q , C3); 123.39 (CH , C5); 123.41 (CH , C6); 125.60 (CH , C13); 129.15 (CH , C7); 136.05 (C_q , C12); 138.35 (CH , C4); 142.95 (C_q , C8); 179.09 (C_q , C10)



IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 624 (w), 651 (w), 690 (w), 740 (w), 750 (s), 762 (m), 798 (w), 854 (w), 868 (vw), 937 (w), 953 (vw), 979 (vw), 1022 (m), 1033 (w), 1059 (w), 1093 (m), 1117 (m), 1165 (s), 1190 (s), 1215 (m), 1244 (s), 1288 (m), 1362 (s), 1390 (vw), 1435 (m), 1458 (m), 1469 (m), 1506 (vs), 1533 (s), 1573 (m), 2860 (vw), 2898 (vw), 2922 (w), 2949 (w), 2960 (m), 3130 (m), 3306 (vw)

MS-ESI: m/z (%) 555.17 (58) [M^+]; 465.12 (17) [$\text{M}^+ - \text{tBuSH}$]; 259.03 (100); 195.05 (18) [tBuSPhNHCH_3]; 227.06 (53) [$\text{tBuSPhNHCH}_3\text{SH}$]

Elementaranalyse:

Berechnet: 60.61 % C, 10.10 % N, 6.18 % H, 23.12 % S

Gemessen: 60.52 % C, 9.89 % N, 6.21 % H, 22.54 % S

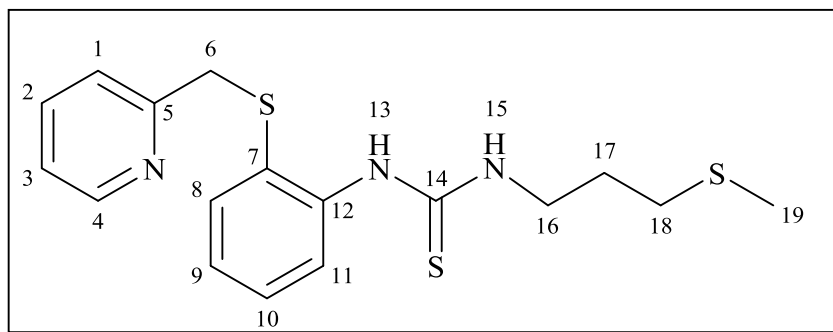
6.4.13 Synthese und Charakterisierung von **L9**

Bei der Synthese von **L9** wurden 2.59 g (12 mmol) von **A3** und 1.45 mL (10.89 mmol) **T2** in MeCN (100 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und mit Petrolether (30-70°C) versetzt. Der entstandene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und im HV getrocknet.

Ausbeute: **2.50 g (63.3 %)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 1.88 (ddd, 2H, H17, ³J_{HH} = 7.80 Hz, ⁴J_{HH} = 3.76 Hz); 1.98 (s, 3H, H19); 2.49 (t, 2H, H18, ³J_{HH} = 7.66 Hz); 3.69 (dd, 2H, H16, ³J_{HH} = 7.05 Hz); 4.11 (s, 2H, H6); 6.72 (t, 1H, H15, ³J_{HH} = 8.04 Hz); 7.05-7.10 (m, 2H, H3, H8-11); 7.22 (ddd, 2H, H2, H8-11, ³J_{HH} = 7.80 Hz, ⁴J_{HH} = 4.30 Hz, ⁵J_{HH} = 1.25 Hz); 7.37 (dd, 1H, H8-11, ³J_{HH} = 7.93 Hz, ⁴J_{HH} = 3.36 Hz); 7.56 (ddd, 1H, H1, ³J_{HH} = 8.33 Hz, ⁴J_{HH} = 4.30 Hz, ⁵J_{HH} = 1.61 Hz); 8.46 (ddd, 1H, H4, ⁴J_{HH} = 4.97 Hz, ⁵J_{HH} = 0.87 Hz), 8.56 (s, 1H, H13)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 15.41 (CH₃, C19); 27.89 (CH₂, C17); 31.75 (CH₂, C18); 40.48 (CH₂, C6); 44.37 (CH₂, C16); 122.27 (CH, C3); 123.50 (CH, C2/C8-11); 126.40 (CH, C8-11); 127.50 (CH, C8-11); 128.47 (CH, C2/C8-11); 130.19 (C_q, C7/12); 133.30 (CH, C8-11); 136.43 (C_q, C7/12); 136.93 (CH, C1); 149.40 (CH, C4); 156.93 (C_q, C5); 181.13 (C_q, C14)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 607 (m), 632 (s), 685 (w), 713 (m), 723 (m), 742 (vs), 762 (w), 785 (w), 812 (m), 843 (w), 885 (vw), 903 (w), 962 (w), 989 (w), 1003 (m), 1024 (m), 1037 (m), 1060 (m), 1085 (m), 1107 (m), 1134 (m), 1151 (m), 1166 (m), 1193 (m), 1207 (m), 1244 (vs), 1273 (m), 1288 (m), 1303 (m), 1315 (m), 1357 (m), 1390 (m), 1421 (m), 1432 (s), 1465 (m), 1477 (m), 1510 (vs), 1540 (m), 1569 (m), 1589 (m), 2912 (m), 2937 (m), 2952 (m), 2983 (m), 3051 (m), 3128 (m)

MS-ESI: m/z (%) 364.09 (28) [M⁺]; 265.14 (100); 259.03 (67) [M⁺-NH₂(CH₂)₃SCH₃]

Elementaranalyse:

Berechnet: 56.16 % C, 11.56 % N, 5.82 % H, 26.46 % S

Gemessen: 56.03 % C, 11.53 % N, 5.81 % H, 26.94 % S

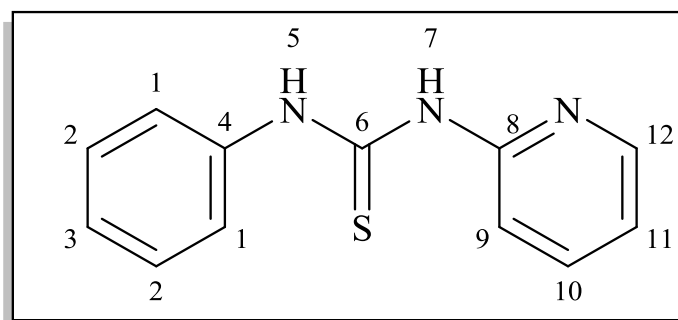
6.4.14 Synthese und Charakterisierung von **L10**

Synthese erfolgte analog zu der AAV mit 1.13 g (12 mmol) 2-Aminopyridin und 1.3 mL (10.9 mmol) des Isothiocyanats **T1** in MeCN (120 mL). Die Reaktionslösung wird 3 h bei RT gerührt. Die zuvor leicht gelbliche Lösung ist farblos geworden. Das Lösungsmittel wird am HV abgezogen und es entsteht ein farbloser kristalliner Feststoff. Dieser wird mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: **2.00 g (77 %)**

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 30°C, δ [ppm]): 7.00 (1H, H3, ³J_{HH} = 7.30 Hz, ⁴J_{HH} = 3.52 Hz, ⁵J_{HH} = 0.93 Hz); 7.08 (dt, 1H, H3, ³J_{HH} = 8.41 Hz); 7.17 (m, 1H, H11); 7.36 (m, 2H, H1); 7.73 (ddd, 1H, H9, ³J_{HH} = 7.91 Hz); 7.88 (m, 2H, H2); 8.28 (m, 1H, H12); 9.98 (s, 1H, H7); 13.90 (s, 1H, H5)

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 30°C, δ [ppm]): 112.29 (CH, C10); 117.54 (CH, C3); 123.50 (CH, C2); 124.86 (CH, C11); 128.10 (CH, C1); 138.85 (CH, C9); 139.63 (C_q, C4); 145.39 (CH, C12); 154.03 (C_q, C8); 178.82 (C_q, C6)



IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 619 (w), 640 (m), 654 (m), 690 (vs), 715 (m), 742 (s), 769 (s), 843 (w), 860 (m), 908 (w), 925 (m), 954 (vw), 970 (vw), 1001 (m), 1028 (m), 1049 (m), 1074 (m), 1099 (m), 1140 (m), 1186 (s), 1227 (m), 1267 (m), 1311 (m), 1344 (m), 1425 (m), 1448 (m), 1471 (s), 1495 (m), 1529 (vs), 1549 (s), 1593 (s), 1622 (w), 3036 (m), 3074 (w), 3103 (w), 3172 (m), 3215 (m)

MS-ESI: m/z (%) 230.07 (100) [M⁺]; 137.02 (17) [M⁺-Py-NH]; 112.02 (21); 521.06 (7) [M⁺+NHPy+PhNHCNHPy]

Elementaranalyse:

Berechnet: 62.86 % C, 18.33 % N, 4.84 % H, 13.98 % S

Gemessen: 63.09 % C, 18.25 % N, 5.11 % H, 13.70 % S

6.5 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

6.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})\text{Br}]_n$ (**K1**)

Die Synthese des Koordinationspolymers **K1** erfolgt durch die Umsetzung von **L1** mit CuBr_2 . In einem Rundkolben werden 0.63 g (2 mmol) des Liganden **L1** in 25 mL MeCN gelöst. Dazu werden 0.22 g (1 mmol) CuBr_2 gegeben und die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt. Bereits nach wenigen Sekunden fällt ein hellgelber Feststoff aus. Dieser wird nach 10 min filtriert und mit MeCN und Diethylether gewaschen. Der Komplex wird zum Kristallisieren in THF gelöst und Diethylether wird eindiffundiert.

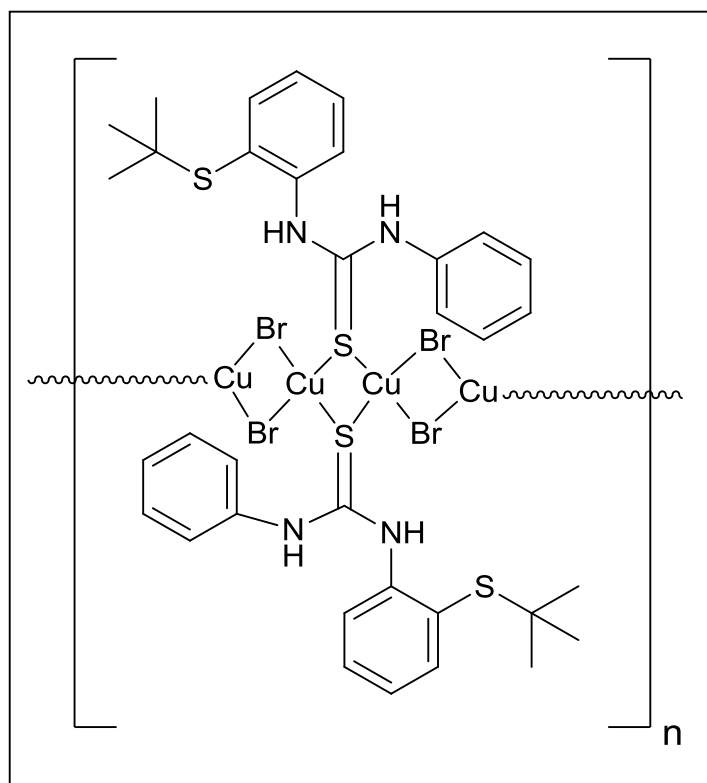
Ausbeute: **0.45 g (48.8 %)**

IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 604 (w), 617 (vw), 634 (m), 650 (m), 694 (s), 735 (m), 746 (m), 760 (s), 773 (m), 842 (m), 870 (vw), 910 (m), 924 (m), 939 (m), 970 (w), 985 (w), 1003 (w), 1024 (m), 1035 (m), 1070 (m), 1120 (m), 1163 (s), 1176 (m), 1215 (m), 1259 (m), 1294 (m), 1319 (m), 1363 (m), 1438 (s), 1454 (m), 1492 (vs), 1514 (s), 1539 (s), 1577 (m), 1593 (m), 2860 (vw), 2894 (vw), 2922 (w), 2956 (m), 2980 (w), 3001 (w), 3020 (w), 3055 (w), 3093 (m), 3130 (m), 3213 (vw), 3261 (vw)

Elementaranalyse:

Berechnet: 44.30 % C, 6.08 % N, 4.59 % H, 13.91 % S

Gemessen: 41.29 % C, 5.95 % N, 4.25 % H, 17.77 % S



6.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{S}^{\text{tu(Py)}}\text{NH})\text{Br}]_n$ (**K2**)

Die Synthese des Koordinationspolymers **K2** erfolgt durch die Umsetzung von **L10** mit CuBr_2 . In einem Rundkolben werden 0.46 g (2 mmol) des Liganden **L10** in 25 mL MeCN gelöst. Dazu werden 0.22 g (1 mmol) CuBr_2 gegeben und die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt. Nach einiger Zeit fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird filtriert und mit MeCN und Diethylether gewaschen. Der Komplex wird zum Kristallisieren in THF gelöst und stehen gelassen.

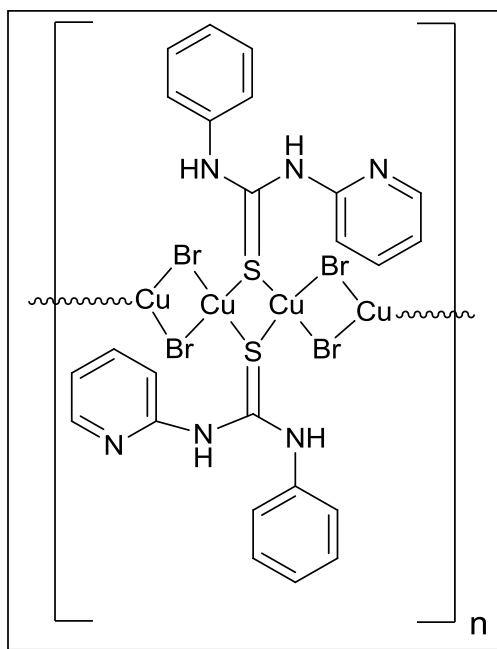
Ausbeute: **0.25 g (55.5 %)**

IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 630 (s), 665 (m), 692 (s), 729 (m), 742 (m), 763 (m), 779 (s), 843 (vw), 860 (w), 877 (vw), 908 (vw), 926 (vw), 1001 (w), 1024 (vw), 1047 (w), 1068 (w), 1105 (w), 1149 (m), 1188 (m), 1234 (m), 1257 (m), 1313 (m), 1356 (m), 1371 (m), 1432 (s), 1448 (m), 1471 (vs), 1521 (vs), 1550 (vs), 1591 (s), 3031 (vw), 3074 (vw), 3105 (vw), 3178 (vw), 3215 (w)

Elementaranalyse:

Berechnet: 38.67 % C, 11.27 % N, 2.97 % H, 8.60 % S

Gemessen: 38.90 % C, 11.10 % N, 3.30 % H, 8.50 % S



6.5.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{S}^{\text{tu}}\text{NH})_4\text{Br}_2]$ (**K3**)

Der zweikernige Kupfer-Komplex **K3** kann über verschiedene Syntheserouten hergestellt werden.

Zum einen durch die Umsetzung von **L1** und CuBr_2 . In einem Rundkolben werden 0.94 g (3 mmol) des Liganden **L1** in 30 mL MeCN gelöst. Dazu werden 0.22 g (1 mmol) CuBr_2 gegeben und die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt. Bereits nach wenigen Minuten fällt ein hellgelber Feststoff aus. Dieser wird filtriert und mit MeCN und Diethylether gewaschen. Der Komplex wird zum Kristallisieren in THF gelöst und Diethylether wird eindiffundiert.

Zum andern kann das Koordinationspolymer **K1** zu **K3** umgesetzt werden. Das Koordinationspolymer **K1** (0.92 g = 1 mmol) wird in 25 mL THF gelöst und mit 0.31 g (1 mmol) **L1** versetzt. Nachdem das Lösungsmittel am HV zur Hälfte entfernt wurde, entsteht ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute: **0.62 g (50 %)**

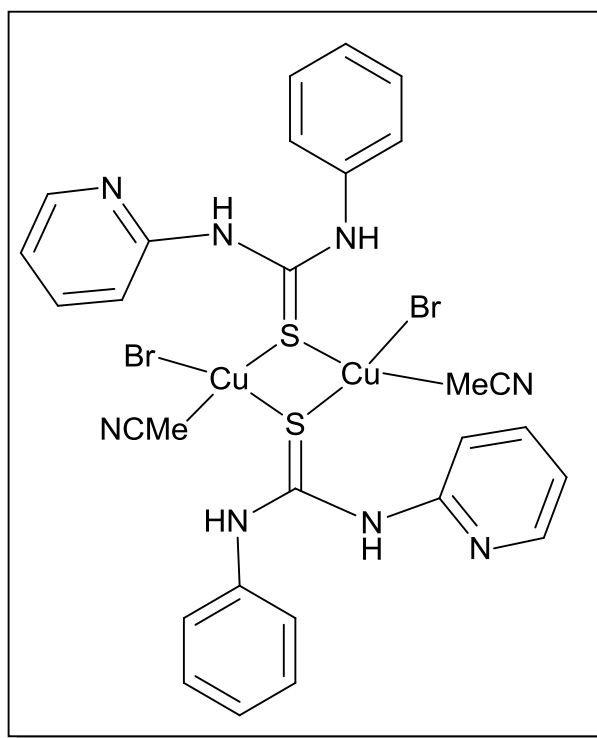
IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 603 (m), 634 (m), 649 (m), 694 (vs), 734 (s), 746 (vs), 761 (vs), 844 (m), 869 (m), 912 (m), 923 (m), 939 (m), 970 (m), 983 (m), 1002 (m), 1024 (m), 1035 (m), 1070 (m), 1120 (m), 1162 (vs), 1176 (s), 1215 (m), 1261 (s), 1294 (s), 1319 (m), 1365 (s), 1438 (vs), 1454 (m), 1471 (m), 1494 (vs), 1513 (vs), 1539 (vs), 1577 (m), 1593 (m), 2252 (w), 2293 (vw),

IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 634 (m), 646 (m), 629 (m), 723 (m), 744 (m), 775 (m), 862 (m), 873 (vw), 924 (w), 964 (vw), 1001 (w), 1028 (w), 1049 (w), 1072 (w), 1101 (w), 1146 (m), 1190 (m), 1201 (m), 1236 (m), 1317 (m), 1358 (m), 1408 (m), 1429 (m), 1454 (m), 1475 (s), 1495 (m), 1529 (vs), 1556 (s), 1593 (s), 1645 (vw), 2862 (vw), 2916 (w), 2968 (w), 3037 (w), 3076 (w), 3105 (w), 3166 (m), 3201 (w)

Elementaranalyse:

Berechnet: 40.64 % C, 13.54 % N, 3.41 % H, 7.75 % S

Gemessen: 43.95 % C, 13.71 % N, 3.62 % H, 9.14 % S



6.5.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_6(\text{S}^{\text{tu}}\text{N})_6]$ (**K5**)

Für den 6-kernigen Kupferkomplex **K5** existieren vier bekannte Syntheseverfahren.

Der Ligand **L1** (0.31 g = 1 mmol) wird in 25 mL abs. THF gelöst und bei -78°C mit 0.18 mL (1 mmol) *n*-BuLi versetzt und 30 min gerührt. Bei -25°C werden 0.36 g (1 mmol) Cu(II)triflat zugegeben. Die rote Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird zur Hälfte am HV entfernt und die Reaktionslösung mit Diethylether versetzt. Der entstandene rote Feststoff

wird filtriert und mit Diethylether gewaschen. Der Komplex wird zum Kristallisieren in THF gelöst und Diethylether wird eindiffundiert.

Die beiden nächsten Verfahren gehen von den Komplexen **K1** und **K3** als Startmaterial aus.

Von dem Koordinationspolymer **K1** werden 0.46 g (0.5 mmol) in 25 mL abs. THF gelöst und bei -78°C werden 0.09 mL (0.5 mmol) *n*-BuLi zugegeben. Nach 45 min wird das Eisbad entfernt und die dunkelgelbe Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Die nun orange-rote Lösung wird am HV um die Hälfte reduziert und zum Kristallisieren stehen gelassen. Es entstehen einige rötliche Kristalle.

Der Komplex **K5** (0.8 g = 0.5 mmol) wird in 25 mL abs. THF gelöst und bei -78°C mit 0.18 mL (1 mmol) *n*-BuLi versetzt. Nach 30 min wird das Eisbad entfernt und 2 d bei RT gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Verfahrensweise mit **K1**.

Ausbeute: **0.14 g (30 %)** (für die ersten drei Verfahren)

Die vierte Syntheseroute verläuft über einen elektrochemischen Weg.^[187–189] Dazu werden 2 mmol (0.62g) des Liganden **L1** in abs. MeCN gelöst vorgelegt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet, da es aufgrund seiner Eigenschaften einen großen verwendbaren Potentialbereich von -2.6 bis +2.7 V sowie eine große Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 35.9$) besitzt.^[198] Außerdem besitzt es gute Lösungseigenschaften hinsichtlich der Liganden, sowie gute Eigenschaften hinsichtlich der Stabilisierung und Aufnahme von Cu(I). Als Leitsalz werden etwa 0.05 g Tetraethylammoniumperchlorat zugegeben, um Überspannungen und Migrationsströme zu vermeiden.^[199] Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Platin-Spirale als Kathode und ein Cu-Blech als Anode in die Reaktionslösung getaucht und eine Stromstärke von 20 mA, sowie eine Spannung von etwa 20 V angelegt. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktionslösung 2 h bei RT gerührt und anschließend zur Aufarbeitung in die Glove-Box eingeschleust. Der orangene Feststoff wird filtriert und mit Ether gewaschen. Beim Umkristallisieren aus THF wird der Feststoff rot.

Ausbeute: **0.45 g (49.8 %)** (für das elektrochemische Verfahren)

IR (ATR, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 611 (vw), 627 (vw), 655 (vw), 694 (m), 729 (m), 752 (m), 781 (m), 808 (vw), 835 (vw), 862 (vw), 895 (w), 935 (m), 1024 (w), 1038 (w), 1066 (m), 1120 (m), 1163 (m), 118 (m), 1211 (m), 1279 (s), 1300 (m), 1363 (m), 1390 (w), 1417 (m), 1446 (m), 1485 (m), 1547 (vs), 1574 (m), 1589 (m), 2860 (vw), 2897 (vw), 2922 (vw), 2941 (vw), 2958 (w), 3061 (vw), 3225 (vw), 3286 (vw)

Elementaranalyse:

Berechnet: 53.87 % C, 7.39 % N, 5.05 % H, 16.97 % S

Gemessen: 53.86 % C, 7.21 % N, 5.01 % H, 16.08 % S

Kapitel 7: Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Kupferspezifische Chelatbildner ^[12]	6
Abb. 2: Vermutete Struktur von „Kupfer-Histidin“ ^[12]	6
Abb. 3: Kristallstruktur von Plastocyanin (PDB-Datenbank Nr. 1PCY) ^[54] aus der Pappel mit Vergrößerung der Struktur des aktiven Zentrums ^[58]	11
Abb. 4: Proteinstruktur der <i>Arthrobacter globiformis</i> (1.08 Å Auflösung) ^[70]	13
Abb. 5: Ausschnitt des aktiven Zentrums ^[70]	13
Abb. 6: Reaktion der Dopamin-β-Monooxygenase (Reaktion von Dopamin zu Noradrenalin) ^[16]	15
Abb. 7: Kristallstruktur der Galaktose-Oxidase (1.7 Å Auflösung) isoliert aus <i>Dactylium dendroides</i> ^[88]	16
Abb. 8: Aktives Zentrum der Galaktose-Oxidase aus <i>Dactylium dendroides</i> ^[88]	16
Abb. 9: Vorgeschlagener radikalischer Mechanismus der Galaktose-Oxidase ^[92]	17
Abb. 10: Desoxy- und Oxy-Form von Hämocyanin	18
Abb. 11: Kristallstruktur der Tyrosinase aus <i>Bacillus megaterium</i> (Auflösung 2 Å) ^[47]	19
Abb. 12: Aktives Zentrum in der Met-Form ^[47,47]	19
Abb. 13: Angepasster, möglicher Mechanismus der katalysierten Oxidation von Monophen- olen und o-Diphenolen zu o-Chinonen durch Tyrosinase ^[107]	20
Abb. 14: Darstellung des Bis(μ-oxo)-Di-Kupfer-Kern (O-Kern) und des (μ-η ² :η ² -peroxo)- Di-Kupfer-Kerns (P-Kern) ^[115]	21
Abb. 15: Elektronentransfer in der Cytochrom-c Oxidase	23
Abb. 16: Kristallstruktur der CcO aus Rinderherzmitochondrien (2.8 Å Auflösung) ^[130]	24
Abb. 17: Aktives Zentrum Cu _A [Å] ^[130]	25
Abb. 18: Synthese des Cu _A -Modellkomplexes von Tolman et al. ^[140]	26
Abb. 19: Synthese des Modellkomplexes von Torelli et al. ^[141]	27
Abb. 20: Synthese des Modells von Duboc et al. ^[138,139]	28
Abb. 21: : Reduzierte Form (links) und oxidierte Form (rechts) des Duboc-Modells ^[138,139] ...	28
Abb. 22: Sechskerniger Modellkomplex [Cu ₆ (NGuaS) ₆] ^{1+ 2+ 3+} von Henkel et al. ^[143]	29
Abb. 23: Generelle Struktur eines Thioharnstoff-Derivates.....	30
Abb. 24: Thion-Form (links) und Thiol-Form (rechts) eines Thioharnstoffes ^[144]	30
Abb. 25: Temperaturabhängigkeit vom Thioharnstoff.....	30
Abb. 26: Alkylierung des Thioharnstoffes ^[144]	31
Abb. 27: Allgemeiner Syntheseweg von Kong et al. ^[147]	32

Abbildungsverzeichnis

Abb. 28: Syntheseweg nach Koketsu et al. ^[149]	32
Abb. 29: Syntheseweg von Huang et al. ^[150]	32
Abb. 30: N,N'-Dicyclohexylharnstoff von Coiro et al. ^[156]	33
Abb. 31: Jacobsens Schiff-Base-Thioharnstoff-Katalysator ^[151]	34
Abb. 32: Darstellung der Liganden L1, L4 und L8	39
Abb. 33: Darstellung der Liganden L2 und L7	40
Abb. 34: Darstellung der Liganden L3 und L6	41
Abb. 35: Darstellung der Liganden L5 und L9	42
Abb. 36: Konformationen der NH-Protonen.....	43
Abb. 37: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans R ²) von L1	44
Abb. 38: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans _(S) R ²) von L2	45
Abb. 39: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans _(S) R ²) von L3	46
Abb. 40: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans R ²) von L4	47
Abb. 41: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans _(S) R ²) von L5	49
Abb. 42: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (cis) von L6	50
Abb. 43: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans _(S) R ²) von L7	51
Abb. 44: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (cis _(S) +cis) von L8	52
Abb. 45: Darstellung von L8 mit eingezeichneten Ebenen durch die Phenyl-Ringe (Grau: E1; Rot: E2; Grün: E3)	53
Abb. 46: DFT-Struktur des energetisch stabilsten Konformers (trans _(S) R ²) von L9	54
Abb. 47: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L1 (M _K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent)	57
Abb. 48: Ausschnitt des IR-Spektrums von L1 im Bereich der NH-Schwingungen	60
Abb. 49: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L3 (M _K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent)	61
Abb. 50: Ausschnitt des IR-Spektrums von L3 im Bereich der NH-Schwingungen	63
Abb. 51: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L4 (M _K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent)	64
Abb. 52: Ausschnitt des IR-Spektrums von L4 im Bereich der NH-Schwingungen	66
Abb. 53: Einzelnes Molekül aus der Molekülstruktur von L6 (M _K) gefittet mit berechneter DFT-Struktur (transparent)	67
Abb. 54: Ausschnitt des IR-Spektrums von L6	69
Abb. 55: Schematische Darstellung der Wasserstoff-Brücken-Bindungsmotive	72
Abb. 56: Struktur von L1 im Kristall	74

Abbildungsverzeichnis

Abb. 57: Dimere Struktur von L1 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen.....	74
Abb. 58: Elektronenverteilung an dem Liganden L1 hinsichtlich der H-Brücken.....	75
Abb. 59: Struktur von L3 im Kristall	76
Abb. 60: Dimere Struktur von L3 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen.....	77
Abb. 61: Packung von L3	77
Abb. 62: Besetztes Orbital des Liganden L3 hinsichtlich der H-Brücken	78
Abb. 63: Struktur von L4 im Kristall	79
Abb. 64: Zwei Glieder aus der Kette von L4 [Abstände in Å]	80
Abb. 65: Besetztes Orbital des Liganden L4 hinsichtlich der H-Brücken	80
Abb. 66: Darstellung der asymmetrischen Einheit des Liganden L6	82
Abb. 67: Struktur von L6 inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen.....	82
Abb. 68: Besetzte Orbitale an der Thioether-Funktion S3 des Liganden L6 hinsichtlich der H- Brücken (HOMO-8 (S-H) und HOMO-14 (N-H)).....	83
Abb. 69: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Thioharnstoff V1	83
Abb. 70: Dimere Struktur (inklusive H-Brücken und ohne Dioxan) aus der Molekülstruktur von 1,3-Dimethylthioharnstoff V2 (OFIZAG) ^[168]	84
Abb. 71: Dimere Struktur (inklusive H-Brücken) aus der Molekülstruktur von Ethylenthioharnstoff V3 (ETTHUR) ^[169]	84
Abb. 72: Ausschnitt einer einzelnen Kette des Koordinationspolymers K1 (verkürzt).....	89
Abb. 73: Hervorgehobene [Cu ₂ X ₂]-Einheiten (X = Br, S)	90
Abb. 74: Querschnitt zur Darstellung der Orientierung der Liganden am Komplex K1	90
Abb. 75: UV/Vis-Spektrum von K1	92
Abb. 76: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von K2.....	93
Abb. 77: Querschnitt zur Darstellung der Orientierung der Liganden am Komplex K2	94
Abb. 78: Vergrößerte Darstellung der Kettenstruktur von K2 (ohne N, C, H)	94
Abb. 79: UV/Vis-Spektrum von K2	96
Abb. 80: CV-Spektrum von K2 vs. Ferrocenium/Ferrocen	96
Abb. 81: Vergrößerung der kupferhaltigen Spezies V3 (HAYCOB) ^[173]	97
Abb. 82: Darstellung des Komplexes K3	99
Abb. 83: Vergrößerte Darstellung des Cu-Kerns	100
Abb. 84: K3 mit hervorgehobenen längeren Bindungen (gestrichelt)	100
Abb. 85: UV/Vis-Spektrum von K3	102
Abb. 86: Darstellung der Molekülstruktur von K4	103
Abb. 87: Vergrößerte Darstellung des Cu-Kerns von K4	104

Abb. 88: Zwei Moleküle von K4 aus einer Zelle mit Wasserstoff-Brückenbindungen.....	104
Abb. 89: UV/Vis-Spektrum von K4	106
Abb. 90: UV/Vis-Spektrum von K4 in THF: Messungen in 30 min-Zeitintervallen.....	106
Abb. 91: CV von K4 vs. Ferrocenium/Ferrocen	107
Abb. 92: Vergleichsstruktur [Cu(C ₅ H ₅ NS) ₂ I ₂] V5 (CCDC Refcode: JADRUB) ^[177]	108
Abb. 93: Vergleichsstruktur [Br ₂ Cu ₂ (dptu) ₄] V6 (CCDC Refcode: WUDGAE) ^[178]	110
Abb. 94: Ausschnitt der NMR-Spektren der Komplexe K1 und K3 und L1	111
Abb. 95: Versuchsaufbau der elektrochemischen Umsetzungen	113
Abb. 96: Darstellung der Sessel-Konformation in K5	114
Abb. 97: K5 ohne Liganden-Reste (Schaufelrad)	114
Abb. 98: Darstellung des Komplexes K5 mit hervorgehobenen Cu-Oktaeder (links) und Schwefel-Oktaeder (rechts)	115
Abb. 99: UV/Vis-Spektrum von K5	116
Abb. 100: CV von K5 vs. Ferrocenium/Ferrocen (1 mmol in THF).....	116
Abb. 101: 6-kerniger Cu-Komplex [Cu ₆ (NGuaS) ₆] ²⁺ V7 ^[186]	117
Abb. 102: Vergleichsstruktur [Cu ₆ (eptu) ₆] V8 (CCDC Refcode: NORLAJ) ^[184,185]	118
Abb. 103: Darstellung der primären Amine	131

Kapitel 8: Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Essentielle Funktionen und toxische Wirkung ausgewählter Metalle ^[40,42]	7
Tab. 2: Ausgewählte Kupferproteine [15,18,46,46–48,49,50–52]	9
Tab. 3: Energiewerte der Konformere von L1	45
Tab. 4: Energiewerte der Konformere von L2	46
Tab. 5: Energiewerte der Konformere von L3	47
Tab. 6: Energiewerte der Konformere von L4	48
Tab. 7: Energiewerte der Konformere von L5	50
Tab. 8: Energiewerte der Konformere von L6	51
Tab. 9: Energiewerte der Konformere von L7	52
Tab. 10: Energiewerte der Konformere von L8	54
Tab. 11: Energiewerte der Konformere von L9	55
Tab. 12: Übersicht über die jeweiligen als energetisch günstigsten berechneten Konformere	55
Tab. 13: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von L1	58
Tab. 14: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von L1 und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer trans R ²	59
Tab. 15: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von L1	60
Tab. 16: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von L3	62
Tab. 17: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von L3 und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer trans _(S) R ²	63
Tab. 18: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von L3	64
Tab. 19: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von L4	65
Tab. 20: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von L4 und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer cis	66
Tab. 21: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von L4	67
Tab. 22: Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur (TPSSh/6-311+G(d)) von L6	68

Tabellenverzeichnis

Tab. 23: Energien des Monomers und Dimers von der Molekülstruktur von L6 und der Vergleich zum DFT-berechneten Konformer cis	68
Tab. 24: Vergleich der Wellenzahlen der NH-Schwingungen der verschiedenen Strukturen von L6.....	69
Tab. 25: Energiewerte von M_K und M_{DFT} , sowie den mit DFT berechneten Energien der Konformere (fett = energetisch stabilstes Konformer) der Liganden L1, L3, L4 und L6.....	70
Tab. 26: NH-Schwingungen der nicht strukturell charakterisierbaren Liganden zum Vergleich mit den berechneten Banden durch DFT	71
Tab. 27: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von L1	73
Tab. 28: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von L3	76
Tab. 29: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von L4	79
Tab. 30: Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von L6	81
Tab. 31: Ausgewählte Strukturmerkmale von K1	91
Tab. 32: Ausgewählte Strukturmerkmale von K2	95
Tab. 33: Ausgewählte Bindungslängen der der Strukturen V4, K1 und K2 (ohne Fehlerangaben)	97
Tab. 34: Ausgewählte Bindungswinkel von V4, K1 und K2 (ohne Fehlerangaben)	98
Tab. 35: Ausgewählte Strukturmerkmale von K3 (t = terminal; b = in der Brücke eingebunden)	101
Tab. 36: Ausgewählte Strukturmerkmale von K4	105
Tab. 37: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen K3, K4, V5 und V6	109
Tab. 38: Ausgewählte Strukturparameter von K5 (gemittelt; R = innerhalb des $[Cu_3S_3]$ -Ring; Z = zwischen den Ringen).....	115
Tab. 39: Ausgewählte Strukturparameter von K5, V7 und V8 im Vergleich (alle Werte sind gemittelt).....	119

Kapitel 9: Literaturverzeichnis

- [1] G. C. M. Steffens, R. Biewald, G. Buse, *Eur. J. Biochem.* **1987**, *164*, 295–300.
- [2] G. C. M. Steffens, T. Soulimane, G. Wolff, G. Buse, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *213*, 1149–1157.
- [3] R. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848–869.
- [4] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849–871.
- [5] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2817–2844.
- [6] E. Solomon, M. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575–1581.
- [7] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521–542.
- [8] D. J. Spira-Solomon, M. D. Allendorf, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5318–5328.
- [9] K. Davies, *Nature* **1993**, *361*, 98.
- [10] C. Vulpe, B. Levinson, S. Whitney, S. Packman, J. Gitschier, *Nat. Genet.* **1993**, *3*, 7–13.
- [11] E.-i. Ochiai, General principles of biochemistry of the elements, Plenum Pr, New York, **1987**.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [13] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64.
- [14] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60.
- [15] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [16] E.-i. Ochiai, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 942–944.
- [17] J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561–588.
- [18] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 334–341.
- [19] S. Hong, J.-P. Candelone, C. C. Patterson, C. F. Boutron, *Science* **1996**, *272*, 246–249.
- [20] C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1734–1735.
- [21] C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1659–1660.
- [22] a) C. Vogler, W. Kaim, H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch.* **B 1993**, 1470; b) M. J. Begley, P. Hubberstey, C. E. Russell, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2483–2488.
- [23] a) C. R. Andrew, H. Yeom, J. S. Valentine, B. G. Karlsson, G. van Pouderoyen, G. W. Canters, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, N. Bonander, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11489–11498; b) P. K. Bharadwaj, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**,

- 108, 1351–1352; c) N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Morooka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9232–9233; d) N. Kitajima in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1991**.
- [24] B. G. Malmstrom, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *223*, 711–718.
- [25] H. Marquardt, S. G. Schäfer (Eds.) *Lehrbuch der Toxikologie*, BI-Wiss.-Verl., Mannheim, **1994**.
- [26] T. Funabiki (Ed.) *Catalysis by Metal Complexes, Vol. 19*, Springer, Dordrecht, **1997**.
- [27] X. M. He, D. C. Carter, *Nature* **1992**, *358*, 209–215.
- [28] Y. J. Li, U. Weser, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5526–5533.
- [29] U. Trendelenburg, N. Weiner, *Catecholamines II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [30] R. P. Csintalan, N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 365.
- [31] Futai M, Wada Y, Kaplan J, Handbook of ATPases. Copper-transporting ATPases: key regulators of intracellular copper concentration, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [32] D. Huster, Best. Pract. Res. Clin. Gastroenterol. **2010**, *24*, 531–539.
- [33] A. G. Bearn, *Am. J. Med.* **1953**, *15*, 442–449.
- [34] a) P. C. Bull, G. R. Thomas, J. M. Rommens, J. R. Forbes, D. W. Cox, *Nat. Genet.* **1993**, *5*, 327–337; b) R. E. Tanzi, K. Petrukhin, I. Chernov, J. L. Pellequer, W. Wasco, B. Ross, D. M. Romano, E. Parano, L. Pavone, L. M. Brzustowicz, *Nat. Genet.* **1993**, *5*, 344–350; c) Y. Yamaguchi, M. E. Heiny, J. D. Gitlin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993**, *197*, 271–277.
- [35] D. Strausak, J. F. Mercer, H. H. Dieter, W. Stremmel, G. Multhaup, *Brain Res. Bull.* **2001**, *55*, 175–185.
- [36] a) B. Sarkar, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 187–191; b) H. Tapiero, D. M. Townsend, K. D. Tew, *Biomed. Pharmacother.* **2003**, *57*, 386–398.
- [37] B. Sarkar, K. Lingertat-Walsh, J. T. Clarke, *J. Pediatr.* **1993**, *123*, 828–830.
- [38] J. O. McNamara, I. Fridovich, *Nature* **1993**, *362*, 20–21.
- [39] a) H. Deng, A. Hentati, J. Tainer, Z. Iqbal, A. Cayabyab, W. Hung, E. Getzoff, P. Hu, B. Herzfeldt, R. Roos et al., *Science* **1993**, *261*, 1047–1051; b) D. R. Rosen, T. Siddique, D. Patterson, D. A. Figlewicz, P. Sapp, A. Hentati, D. Donaldson, J. Goto, J. P. O'Regan, H. X. Deng, *Nature* **1993**, *362*, 59–62.
- [40] A. Hartwig, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 224–231.
- [41] J. Reedijk (Ed.) *Bioinorganic catalysis*, Dekker, New York, **1993**.

- [42] a) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**; b) J. Crossgrove, W. Zheng, *NMR Biomed.* **2004**, *17*, 544–553.
- [43] Silva, J. R. R. Fraústo da, R. J. P. Williams, *The biological chemistry of the elements. The inorganic chemistry of life*, Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford [England], New York, **1991**.
- [44] M. G. Schwendinger, R. Tattler, S. Saetia, K. R. Liedl, R. T. Kroemer, B. M. Rode, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *228*, 207–214.
- [45] a) E. Spodine, J. Manzur, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 171–198; b) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757.
- [46] G. Henkel, A. Müller, S. Weißgräber, H.-F. Nolting, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1615–1619.
- [47] P. J. Hart, A. M. Nersissian, R. G. Herrmann, R. M. Nalbandyan, J. S. Valentine, D. Eisenberg, *Protein Sci.* **1996**, *5*, 2175–2183.
- [48] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660–669.
- [49] a) T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 1084–1090; b) P. Milani, S. Gagliardi, E. Cova, C. Cereda, *Neurol. Res. Int.* **2011**, *2011*, 458427; c) C. Buchman, P. Skroch, J. Welch, S. Fogel, M. Karin, *Mol. Cell. Biol.* **1989**, *9*, 4091–4095.
- [50] M. Sendovski, M. Kanteev, V. S. Ben-Yosef, N. Adir, A. Fishman, *J. Mol. Biol.* **2011**, *405*, 227–237.
- [51] Parsons, M. A. Convery, C. M. Wilmot, K. D. Yadav, V. Blakeley, A. S. Corner, S. E. Phillips, M. J. McPherson, P. F. Knowles, *Structure* **1995**, *3*, 1171–1184.
- [52] G. Henkel, A. Müller, S. Weissgräber, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, H.-F. Nolting, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1488–1492.
- [53] a) H. B. Gray, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 17; b) E. T. Adman in *Advances in Protein Chemistry*, Elsevier, **1991**; c) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314; d) B. R. Crane, A. J. Di Bilio, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11623–11631.
- [54] Y. Xue, M. Okvist, O. Hansson, S. Young, *Protein Sci.* **1998**, *7*, 2099–2105.
- [55] A. Messerschmidt (Ed.) *Handbook of metalloproteins*, Wiley, Chichester, **2011**.
- [56] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, *59*, 498–505.
- [57] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319–324.

- [58] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1992**, *48*, 790–811.
- [59] H. Nar, A. Messerschmidt, R. Huber, M. van de Kamp, G. W. Canters, *J. Mol. Biol.* **1991**, *221*, 765–772.
- [60] a) U. A. Germann, G. Müller, P. E. Hunziker, K. Lerch, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 885–896; b) A. Messerschmidt, R. Huber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *187*, 341–352.
- [61] M. D. Lowery, E. I. Solomon, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 233–243.
- [62] E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419–458.
- [63] a) V. Ducros, A. M. Brzozowski, K. S. Wilson, S. H. Brown, P. Ostergaard, P. Schneider, D. S. Yaver, A. H. Pedersen, G. J. Davies, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 310–316; b) I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshkov, B. Bax, A. Ralph, P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 15–23.
- [64] a) E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8012–8025; b) E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774–789.
- [65] A. A. Gewirth, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3811–3819.
- [66] A. Neuba, "Dissertation: Biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden", **2009**.
- [67] S. M. Berry, M. Ralle, D. W. Low, N. J. Blackburn, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8760–8768.
- [68] a) S. DeBeer George, L. Basumallick, R. K. Szilagy, D. W. Randall, M. G. Hill, A. M. Nersissian, J. S. Valentine, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11314–11328; b) S. Ghosh, X. Xie, A. Dey, Y. Sun, C. P. Scholes, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 4969–4974.
- [69] D. K. Garner, M. D. Vaughan, H. J. Hwang, M. G. Savelieff, S. M. Berry, J. F. Honek, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15608–15617.
- [70] N. M. Marshall, D. K. Garner, T. D. Wilson, Y.-G. Gao, H. Robinson, M. J. Nilges, Y. Lu, *Nature* **2009**, *462*, 113–116.
- [71] R. G. Hadt, N. Sun, N. M. Marshall, K. O. Hodgson, B. Hedman, Y. Lu, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16701–16716.
- [72] T. F. Slater, *Cell Biochem. Funct.* **1988**, *6*, 220.
- [73] M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, E. Stackebrandt (Eds.) *The Prokaryotes. Volume 3: Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes*, Springer-Verlag, New York, NY, **2006**.

- [74] T. Murakawa, H. Hayashi, T. Sunami, K. Kurihara, T. Tamada, R. Kuroki, M. Suzuki, K. Tanizawa, T. Okajima, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2013**, 69, 2483–2494.
- [75] a) W. S. McIntire, C. Hartmann, *Principles and Applications of Quinoproteins*, **1993**; b) V. J. Klema, C. M. Wilmot, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 5375–5405.
- [76] Maintz, L. & Novak, N., *Am. J. Clin. Nutr.* **2007**, 1185–1196.
- [77] J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541–2562.
- [78] S. Janes, D. Mu, D. Wemmer, A. Smith, S. Kaur, D. Maltby, A. Burlingame, J. Klinman, *Science* **1990**, 248, 981–987.
- [79] a) J. P. Klinman, D. Mu, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 299–344; b) Y.-H. Choi, R. Matsuzaki, T. Fukui, E. Shimizu, T. Yorifuji, H. Sato, Y. Ozaki, K. Tanizawa, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 4712–4720.
- [80] A. P. Duff, A. E. Cohen, P. J. Ellis, J. A. Kuchar, D. B. Langley, E. M. Shepard, D. M. Dooley, H. C. Freeman, J. M. Guss, *Biochemistry* **2003**, 42, 15148–15157.
- [81] M. C. Wilce, D. M. Dooley, H. C. Freeman, J. M. Guss, H. Matsunami, W. S. McIntire, C. E. Ruggiero, K. Tanizawa, H. Yamaguchi, *Biochemistry* **1997**, 36, 16116–16133.
- [82] S. Jalkanen, M. Karikoski, N. Mercier, K. Koskinen, T. Henttinen, K. Elima, K. Salmivirta, M. Salmi, *Blood* **2007**, 110, 1864–1870.
- [83] A. Cona, G. Rea, R. Angelini, R. Federico, P. Tavladoraki, *Trends Plant Sci.* **2006**, 11, 80–88.
- [84] V. Kumar, D. M. Dooley, H. C. Freeman, J. M. Guss, I. Harvey, M. A. McGuirl, M. C. J. Wilce, V. M. Zubak, *Structure* **1996**, 4, 943–955.
- [85] R. Li, J. P. Klinman, F. S. Mathews, *Structure* **1998**, 6, 293–307.
- [86] T. T. Airenne, Y. Nymalm, H. Kidron, D. J. Smith, M. Pihlavisto, M. Salmi, S. Jalkanen, M. S. Johnson, T. A. Salminen, *Protein Sci.* **2005**, 14, 1964–1974.
- [87] A. P. McGrath, K. M. Hilmer, C. A. Collyer, E. M. Shepard, B. O. Elmore, D. E. Brown, D. M. Dooley, J. M. Guss, *Biochemistry* **2009**, 48, 9810–9822.
- [88] M. Lunelli, M. L. Di Paolo, M. Biadene, V. Calderone, R. Battistutta, M. Scarpa, A. Rigo, G. Zanotti, *J. Mol. Biol.* **2005**, 346, 991–1004.
- [89] A. P. McGrath, S. M. Mithieux, C. A. Collyer, J. G. Bakhuis, M. van den Berg, A. Sein, A. Heinz, C. Schmelzer, A. S. Weiss, J. M. Guss, *Biochemistry* **2011**, 50, 5718–5730.
- [90] L. C. Stewart, J. P. Klinman, *Annu. Rev. Biochem.* **1988**, 57, 551–592.
- [91] S. T. Prigge, R. E. Mains, B. A. Eipper, L. M. Amzel, *Cell. Mol. Life Sci.* **2000**, 57, 1236–1259.

- [92] N. Ito, S. Phillips, P. F. Knowles, Novel thioether bond revealed by a 1.7 angstroms crystal structure of galactose oxidase, **1994**.
- [93] S. J. Firbank, M. S. Rogers, C. M. Wilmot, D. M. Dooley, M. A. Halcrow, P. F. Knowles, M. J. McPherson, S. E. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98, 12932–12937.
- [94] N. Ito, S. E. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 350, 87–90.
- [95] I. S. MacPherson, M. E. P. Murphy, *Cell. Mol. Life Sci.* **2007**, 64, 2887–2899.
- [96] F. Wendt, M. Rolff, W. Thimm, C. Näther, F. Tuczec, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, 639, 2502–2509.
- [97] R. Paukner, P. Staudigl, W. Choosri, D. Haltrich, C. Leitner, *Protein Expr. Purif.* **2015**, 108, 73–79.
- [98] S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 3–20.
- [99] D. Rokhsana, A. E. Howells, D. M. Dooley, R. K. Szilagy, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3513–3524.
- [100] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 22090–22101.
- [101] M. Metz, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4938–4950.
- [102] K. E. van Holde, K. I. Miller, *Q. Rev. Biophys.* **1982**, 15, 1–129.
- [103] K. E. van Holde, K. I. Miller, H. Decker, *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 15563–15566.
- [104] N. F. Ellerton, H. D. Ellerton, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, 108, 1383–1387.
- [105] K. Kusche, H. Ruhberg, T. Burmester, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 10545–10548.
- [106] B. T., *J. Com. Phys. B* **2002**, 172, 95–107.
- [107] H. Decker, N. Hellmann, E. Jaenicke, B. Lieb, U. Meissner, J. Markl, *Integr. Comp. Biol.* **2007**, 47, 631–644.
- [108] C. R. Bridges, *J. Exp. Biol.* **2001**, 204, 1021–1032.
- [109] K. E. van Holde, K. I. Miller, *Adv. Protein Chem.* **1995**, 47, 1–81.
- [110] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, 9, 677–683.
- [111] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczec, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4077–4098.
- [112] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 727–735.
- [113] W. S. Pierpoint, *Biochem. J.* **1969**, 112, 619–629.
- [114] a) B. J. Deverall, *Nature* **1961**, 189, 311; b) F. P. H. Walker JRL, *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **1998**, 457–497.
- [115] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, 281, 8981–8990.

- [116] J. N. Hamann, M. Rolff, F. Tuzcek, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3251–3258.
- [117] a) M. Reglier, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1752; b) L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Di Gennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1611; c) S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18031–18036; d) J. N. Hamann, F. Tuzcek, *Chem. Commun. (Camb.)* **2014**, 50, 2298–2300.
- [118] a) A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5508–5512; b) A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 5398–5401; c) C. Wilfer, P. Liebhäuser, H. Erdmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 494–502.
- [119] A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Commun. (Camb.)* **2014**, 50, 403–405.
- [120] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, 455, 333–340.
- [121] a) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237; b) P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 855–869.
- [122] D. L. Pountney, I. Schauwecker, J. Zarn, M. Vasak, *Biochemistry* **1994**, 33, 9699–9705.
- [123] P. Faller, M. Vasák, *Biochemistry* **1997**, 36, 13341–13348.
- [124] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2606.
- [125] P. M. H. Kroneck, J. Riester, W. G. Zumft, W. E. Antholine, *Biol. Metals* **1990**, 3, 103–109.
- [126] Thomas Meyer, Dissertation: Die aktiven Zentren der Cytochrom-c-Oxidase. Strukturuntersuchungen mit EXAFS-Spektroskopie an Metalloenzymen und Modellkomplexen, Simmering Verlag, **2002**.
- [127] J. Koepke, E. Olkhova, H. Angerer, H. Müller, G. Peng, H. Michel, *Biochim. Biophys. Acta* **2009**, 1787, 635–645.
- [128] C. Ostermeier, S. Iwata, H. Michel, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1996**, 6, 460–466.
- [129] V. Sharma, G. Enkavi, I. Vattulainen, T. Róg, M. Wikström, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, 112, 2040–2045.
- [130] H. J. Hwang, S. M. Berry, M. J. Nilges, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7274–7275.
- [131] G. T. Babcock, M. Wikström, *Nature* **1992**, 356, 301–309.
- [132] P. M. Kroneck, W. A. Antholine, J. Riester, W. G. Zumft, *FEBS Letters* **1988**, 242, 70–74.

- [133] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Structure of bovine heart cytochrome c at the fully oxidized state*, **1996**.
- [134] a) S. I. Gorelsky, X. Xie, Y. Chen, J. A. Fee, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16452–16453; b) P. A. Williams, N. J. Blackburn, D. Sanders, H. Bellamy, E. A. Stura, J. A. Fee, D. E. McRee, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 509–516; c) K. Brown, M. Tegoni, M. Prudêncio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nat. Struct. Biol.* **2000**, *7*, 191–195; d) N. J. Blackburn, M. Ralle, E. Gomez, M. G. Hill, A. Pastuszyn, D. Sanders, J. A. Fee, *Biochemistry* **1999**, *38*, 7075–7084.
- [135] N. J. Blackburn, S. de Vries, M. E. Barr, R. P. Houser, W. B. Tolman, D. Sanders, J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6135–6143.
- [136] M. G. Savelieff, Y. Lu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 461–483.
- [137] a) F. Neese, W. G. Zumft, W. E. Antholine, P. M. H. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8692–8699; b) J. A. Farrar, F. Neese, P. Lappalainen, P. M. H. Kroneck, M. Saraste, W. G. Zumft, A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11501–11514.
- [138] a) W. E. Antholine, D. H. W. Kastrau, G. C. M. Steffens, G. Buse, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 875–881; b) M. Karpefors, C. E. Slutter, J. A. Fee, R. Aasa, B. Källebring, S. Larsson, T. Vänngård, *Biophys. J.* **1996**, *71*, 2823–2829.
- [139] E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623–638.
- [140] a) P. Lappalainen, R. Aasa, B.G. Malmström, M.J. Saraste, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 26416–26421; b) C. L. Hulse, B. A. Averill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1990**, *166*, 729–735.
- [141] M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5780–5784.
- [142] M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 5662–5666.
- [143] R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101–2102.
- [144] S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8425–8428.
- [145] a) D. D. LeCloux, R. Davydov, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6814–6826; b) R. Gupta, Z. H. Zhang, D. Powell, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5100–5106; c) J. R. Hagadorn, T. I. Zahn, Que, Jr., Lawrence, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2003**, 1790–1794; d) S. Kababya, J. Nelson, C. Calle, F. Neese, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2017–2029.

- [146] A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4596–4600.
- [147] A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 1714–1718.
- [148] H. G. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley VCH, Weinheim, **2009**.
- [149] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [150] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, E. Schweda, R. Rossi, Jander-Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, **2006**.
- [151] K. H. Kong, C. K. Tan, X. Lin, Y. Lam, *Chemistry* **2012**, *18*, 1476–1486.
- [152] H. Miyabe, Y. Takemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 785–795.
- [153] M. Koketsu, C. Kobayashi, H. Ishihara, *Heteroatom Chem.* **2003**, *14*, 374–378.
- [154] Y.-B. Huang, W.-B. Yi, C. Cai, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *308*, 191–212.
- [155] I. T. Horváth, *Fluorous Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [156] a) K. N. Houk, B. List, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 487; b) B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5415; c) J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719–724; d) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3726–3748; e) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5138–5175.
- [157] a) W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580–591; b) E. R. Jarvo, S. J. Miller, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2481–2495.
- [158] a) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289; b) Y. M. Yamada, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2165–2169.
- [159] Denis Yalalov, "Dissertation: Bifunctional Thiourea-Based Organocatalysts for Asymmetric C-C Bond Formation Reactions: Strecker, Nitro-Michael, Mannich", **2007**.
- [160] V. M. Coiro, P. Giacomello, E. Giglio, *Acta Cryst. B* **1971**, *27*, 2112–2119.
- [161] a) T. R. Kelly, M. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7072–7080; b) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646; c) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382–2426; d) B. R. Linton, M. S. Goodman, A. D. Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2449–2455; e) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126; f) M. C. Etter, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8415–8426.
- [162] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902.

- [163] a) P. R. Schreiner, A. Wittkopp, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 217–220; b) P. M. Pihko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2062–2064.
- [164] a) S. Mandal, G. Bérubé, E. Asselin, I. Mohammad, V. J. Richardson, A. Gupta, S. K. Pramanik, A. L. Williams, S. K. Mandal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 4955–4960; b) I. Paquin, S. Raepfel, S. Leit, F. Gaudette, N. Zhou, O. Moradei, O. Saavedra, N. Bernstein, F. Raepfel, G. Bouchain et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 1067–1071; c) K. Srinivas, U. Srinivas, K. Bhanuprakash, K. Harakishore, U. S. N. Murthy, V. J. Rao, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 1240–1246; d) C. Zhou, J. Min, Z. Liu, A. Young, H. Deshazer, T. Gao, Y.-T. Chang, N. R. Kallenbach, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 1308–1311.
- [165] M. Amen, *Bachelorarbeit*, Paderborn, **2012**.
- [166] a) O. P. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L. F. Taylor, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 699; b) J. Becher, H. Toftlund, P. H. Olesen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 740.
- [167] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [168] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [169] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- [170] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [171] H. Musso, I. Seeger, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 796–802.
- [172] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie. Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [173] M. M. Elcombe, J. C. Taylor, *Acta Cryst. A* **1968**, *24*, 410–420.
- [174] P. G. Jones, C. Taouss, N. Teschmit, L. Thomas, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2013**, *69*, 405–413.
- [175] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 369–377.
- [176] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1997**, *53*, 680–695.
- [177] S. Li, *Bachelorarbeit*, Paderborn, **2013**.
- [178] W. M. Haynes (Ed.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2014**.
- [179] a) G. D. Fallon, M. W. Fuller, J. D. Reid, *CCDC 142014: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2000**; b) G. D. Fallon, M. W. Fuller, J. D. Reid, *CCDC 142052: Experimental Crystal Structure Determination*,

- Cambridge Crystallographic Data Centre, **2000**; c) M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 97, 99–109.
- [180] S. Saithong, J. Charmant, C. Pakawatchai, *CCDC 880034: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2012**.
- [181] S. Saithong, J. Charmant, C. Pakawatchai, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* **2012**, 68, m565-6.
- [182] a) A. Saxena, E. C. Dugan, J. Liaw, M. D. Dembo, R. D. Pike, *CCDC 734333: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2010**; b) A. Saxena, E. C. Dugan, J. Liaw, M. D. Dembo, R. D. Pike, *Polyhedron* **2009**, 28, 4017–4031.
- [183] X.-Y. Zhao, C.-B. Zhu, H.-P. Li, Y. Yang, H. W. Roesky, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, 640, 1614–1621.
- [184] D. Mentzafos, A. Terzis, P. Karagiannidis, P. Aslanidis, *Acta Cryst. C Cryst. Struct. Commun.* **1989**, 45, 54–56.
- [185] G. A. Bowmaker, N. Chaichit, J. V. Hanna, C. Pakawatchai, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2009**, 8308–8316.
- [186] Alexander Oppermann, Dissertation: Kupferkomplexe mit Schwefel-Stickstoff-Donor-Liganden, Paderborn, **2015**.
- [187] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1336–1342.
- [188] A. F. Stange, Waldhör, E. Moscherosch, M. Kaim, W., *Z. Naturforsch. 50B* **1995**, 1151-122.
- [189] A. F. Stange, A. Klein, K.-W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 336–341.
- [190] a) S. Kitagawa, M. Munakata, H. Shimono, S. Matsuyama, H. Masuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2105; b) E. Lopez-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *CCDC 279182: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2006**; c) E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3103–3112; d) Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-J. Meng, *CCDC 292207: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2006**; e) Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-J. Meng, *Chem. Commun. (Camb)* **2006**, 1530–1532; f) A. Rodriguez, A. Sousa-Pedrares, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, *CCDC 812224: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre,

- 2012**; g) A. Rodríguez, A. Sousa-Pedrares, J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3403–3413.
- [191] A. Singh, M. K. Bharty, P. Bharati, A. Bharti, S. Singh, N. K. Singh, *CCDC 907777: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2014**.
- [192] A. Singh, M. K. Bharty, P. Bharati, A. Bharti, S. Singh, N. K. Singh, *Polyhedron* **2015**, 85, 918–925.
- [193] A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 4503–4507.
- [194] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, "*Gaussian 09, Revision D.01*", **2013**.
- [195] A. Courtin, H.-R. v. Tobel, G. Auerbach, *Helvetica Chimica Acta* - Vol. 63, Fasc. 6 - Nr. 149, 1980.
- [196] R. O. Clinton, U. J. Salvador, S. C. Laskowski, C. M. Suter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 950–955.
- [197] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1149–1154.
- [198] G. Ritzoulis, N. Papadopoulos, D. Jannakoudakis, *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31, 146–148.
- [199] M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, *Chemphyschem.* **2006**, 7, 176–180.

Kapitel 10: Anhang

Tabellen zu Kapitel 3.2.2:

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers *trans* R^2 von **L1**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.671	N2-C1-N1	114.57	H2-N2-C1-S1	16.22
N1-C1	1.366	S1-C1-N1	126.39	H1-N1-C1-S1	162.04
N2-C1	1.381	S1-C1-N2	118.97	S1-C1-N1-C2	6.63
H2-N2	1.015	H2-N2-C3	114.75	C1-N1-C2-C5	35.63
H1-N1	1.014	C3-N2-C1	131.31	N2-C1-N1-C2	176.08
N2-C3	1.403	C1-N1-C2	129.83	N1-C1-N2-C3	5.54
N1-C2	1.415	C1-N1-H1	115.38	N2-C3-C4-S2	2.14
C4-S2	1.788	C2-N1-H1	113.934	---	---

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers *trans*_(s) R^2 von **L2**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.678	N2-C1-N1	116.27	H2-N2-C1-S1	173.11
N1-C1	1.378	S1-C1-N1	119.63	H1-N1-C1-S1	10.45
N2-C1	1.354	S1-C1-N2	124.08	S1-C1-N1-C2	2.82
H2-N2	1.012	H2-N2-C3	117.55	C1-N1-C2-C5	49.95
H1-N1	1.011	C3-N2-C1	124.01	N2-C1-N1-C2	2.01
N2-C3	1.460	C1-N1-C2	129.21	N2-C3-C4-S2	175.56
N1-C2	1.416	C1-N1-H1	112.46	---	---
C4-S2	1.831	C2-N1-H1	117.69	---	---

Anhang

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers
*trans*_(S) *R*² von **L3**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.684	N2-C1-N1	116.54	H2-N2-C1-S1	174.87
N1-C1	1.376	S1-C1-N1	119.18	H1-N1-C1-S1	10.38
N2-C1	1.351	S1-C1-N2	124.25	C1-N1-C2-C5	53.16
H2-N2	1.012	H2-N2-C3	117.65	N2-C1-N1-C2	0.71
H1-N1	1.011	C3-N2-C1	124.22	N2-C3-C4-S2	177.60
N2-C3	1.463	C1-N1-C2	128.69	---	---
N1-C2	1.418	C1-N1-H1	112.65	---	---
C4-S2	1.828	C2-N1-H1	117.86	---	---

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers
trans *R*² von **L4**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.677	N2-C1-N1	117.00	H2-N2-C1-S1	16.08
N1-C1	1.355	S1-C1-N1	123.39	H1-N1-C1-S1	164.06
N2-C1	1.380	S1-C1-N2	119.59	S1-C1-N1-C2	3.84
H2-N2	1.015	H2-N2-C3	114.79	C1-N1-C2-C4	174.36
H1-N1	1.013	C3-N2-C1	130.59	N2-C1-N1-C2	175.42
N2-C3	1.402	C1-N1-C2	122.63	N1-C1-N2-C3	0.62
N1-C2	1.461	C1-N1-H1	117.76	---	---
C6-S2	1.830	C2-N1-H1	116.74	---	---

Anhang

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers

*trans*_(S) *R*² von **L5**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.675	N2-C1-N1	114.16	H2-N2-C1-S1	159.99
N1-C1	1.378	S1-C1-N1	118.92	H1-N1-C1-S1	9.09
N2-C1	1.366	S1-C1-N2	126.84	S1-C1-N1-C2	9.35
H2-N2	1.021	H2-N2-C3	112.25	C1-N1-C2-C4	39.42
H1-N1	1.011	C3-N2-C1	130.19	N2-C1-N1-C2	11.14
N2-C3	1.406	C1-N1-C2	130.66	N1-C1-N2-C3	173.75
N1-C2	1.417	C1-N1-H1	112.15	---	---
C6-S2	1.791	C2-N1-H1	116.83	---	---

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers *cis* von

L6

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.678	N2-C1-N1	113.98	H2-N2-C1-S1	166.92
N1-C1	1.368	S1-C1-N1	122.73	H1-N1-C1-S1	163.11
N2-C1	1.366	S1-C1-N2	123.29	S1-C1-N1-C2	6.29
H2-N2	1.013	H2-N2-C3	115.49	C1-N1-C2-C4	168.53
H1-N1	1.013	C3-N2-C1	124.21	N2-C1-N1-C2	173.47
N2-C3	1.461	C1-N1-C2	123.20	N1-C1-N2-C3	173.84
N1-C2	1.460	C1-N1-H1	117.24	N2-C3-C5-S2	173.86
C5-S2	1.827	C2-N1-H1	117.61	---	---

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers $trans_{(S)}R^2$ von **L7**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.685	N2-C1-N1	116.32	H2-N2-C1-S1	171.18
N1-C1	1.364	S1-C1-N1	120.15	H1-N1-C1-S1	0.24
N2-C1	1.359	S1-C1-N2	123.52	S1-C1-N1-C2	172.92
H2-N2	1.010	H2-N2-C3	116.62	C1-N1-C2-C4	87.39
H1-N1	1.009	C3-N2-C1	123.88	N2-C1-N1-C2	5.99
N2-C3	1.463	C1-N1-C2	127.57	N1-C1-N2-C3	178.59
N1-C2	1.458	C1-N1-H1	113.33	N2-C3-C5-S2	176.80
C5-S2	1.833	C2-N1-H1	118.77	---	---

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers $cis_{(S)}+cis$ von **L8** (für die beiden funktionellen Gruppen separat dargestellt)

Bindungslängen und Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]			Torsionswinkel [°]		
	$cis_{(S)}$	cis		$cis_{(S)}$	cis		$cis_{(S)}$	cis
C1-S1	1.677	1.666	N2-C1-N1	118.19	109.72	H2-N2-C1-S1	14.69	20.81
N1-C1	1.371	1.380	S1-C1-N1	120.84	124.39	H1-N1-C1-S1	7.87	27.54
N2-C1	1.367	1.379	S1-C1-N2	120.95	125.87	S1-C1-N1-C4	151.16	173.89
H2-N2	1.010	1.021	H2-N2-C2	116.69	114.66	S1-C1-N2-C2	153.58	174.83
H1-N1	1.011	1.013	C4-N1-C1	128.69	130.10	C1-N1-C4-C5	45.69	35.53
N2-C2	1.417	1.416	C1-N2-C2	129.99	128.14	C1-N2-C2-C3	34.09	46.42
N1-C4	1.428	1.403	C1-N1-H1	111.89	115.52	N2-C1-N1-C4	30.18	4.33
C6-S2	1.883	1.888	C4-N1-H1	116.30	110.93	N1-C1-N2-C2	25.06	5.95

Ausgewählte strukturelle Daten von der DFT-Struktur des energetisch günstigsten Konformers $trans_{(S)}R^2$ von **L9**

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C1-S1	1.680	N2-C1-N1	113.33	H2-N2-C1-S1	166.81
N1-C1	1.361	S1-C1-N1	120.07	H1-N1-C1-S1	0.84
N2-C1	1.374	S1-C1-N2	126.59	S1-C1-N1-C2	177.95
H2-N2	1.019	H2-N2-C3	111.40	S1-C1-N2-C3	1.57
H1-N1	1.010	C3-N2-C1	130.92	N2-C1-N1-C2	3.23
N2-C3	1.404	C1-N1-C2	127.25	---	---
N1-C2	1.463	C1-N1-H1	113.69	---	---
C5-S2	1.790	C2-N1-H1	119.01	---	---

Tabellen zu Kapitel 3.2.3:

Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur ((TPSSh/6-311+G(d))) von **L1**

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Kristall	DFT		Kristall	DFT
C1-S1	1.685(1)	1.671	N2-C1-N1	115.21(1)	114.57
N1-C1	1.353(1)	1.366	S1-C1-N1	118.28(9)	126.39
N2-C1	1.358(1)	1.381	S1-C1-N2	126.50(9)	118.97
N2-C3	1.409(1)	1.403	C3-N2-C1	132.18(10)	131.31
N1-C2	1.426(1)	1.415	C1-N1-C2	127.52(10)	129.83
Torsionswinkel [°]					
H2-N2-C1-S1	13.70	16.22	C1-N2-C3-C5	5.08	37.94
H1-N1-C1-S1	1.96	17.96	N2-C1-N1-C2	2.86	3.92
S1-C1-N1-C2	1.97	6.63	N1-C1-N2-C3	12.73	5.54
C1-N1-C2-C4	64.95	35.63	N2-C3-C5-S2	13.70	2.14

Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur ((TPSSh/6-311+G(d))) von **L3**

Bindungslängen und Abstände [Å]		
	Kristall	DFT
C1-S1	1.699 (2)	1.684
N1-C1	1.349 (3)	1.377
N2-C1	1.342 (3)	1.351
N2-C3	1.455 (3)	1.464
N1-C2	1.421 (3)	1.419
Bindungswinkel [°]		
N2-C1-N1	118.61 (19)	116.55
S1-C1-N1	119.78 (16)	119.19
S1-C1-N2	121.61 (16)	124.26
H2-N2-C3	118.88 (2)	117.66
H2-N2-C1	118.88 (2)	118.02
C1-N1-H1	115.78 (2)	112.66
C2-N1-H1	115.78 (2)	117.86
C1-N1-C2	128.43 (18)	128.69
C1-N2-C3	122.24 (18)	124.22
C5-S2-C6	101.23 (10)	101.98
S2-C6-C7	115.37 (15)	114.73
Torsionswinkel [°]		
H2-N2-C1-S1	176.06	174.88
H1-N1-C1-S1	8.06	10.38
C1-N2-C3-C5	85.09	84.04
C1-N1-C2-C4	124.41	129.40
C3-C5-S2-C6	52.11	82.64
C5-S2-C6-C7	54.25	94.97
S2-C6-C7-N3	135.72	75.84

Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur ((TPSSh/6-311+G(d))) von **L4**

Bindungslängen und Abstände [Å]		
	Kristall	DFT
C1-S1	1.691(2)	1.677
N1-C1	1.335(3)	1.356
N2-C1	1.361(3)	1.380
N2-C3	1.407(3)	1.403
N1-C2	1.454(3)	1.461
Bindungswinkel [°]		
N2-C1-N1	114.20(1)	117.00
S1-C1-N1	120.98(17)	123.40
S1-C1-N2	124.75(17)	119.60
H2-N2-C3	112.71(1)	114.79
H2-N2-C1	116.12(1)	112.86
C1-N1-H1	115.56(1)	117.76
C2-N1-H1	119.05(1)	116.75
C1-N1-C2	124.80(19)	122.63
C1-N2-C3	130.48(19)	130.59
C6-S2-C7	99.13(13)	99.22
Torsionswinkel [°]		
H2-N2-C1-S1	170.08	16.09
H1-N1-C1-S1	178.15	164.07
C1-N2-C3-C5	18.54	40.30
C1-N1-C2-C4	164.28	174.36
C2-C4-C6-S2	172.65	179.07
C7-S2-C6-C4	83.49	179.25

Ausgewählte Strukturmerkmale zum Vergleich von der Molekülstruktur und der berechneten DFT-Struktur ((TPSSH/6-311+G(d))) von **L6**

Bindungslängen und Abstände [Å]		
	Kristall	DFT
C1-S1	1.690(1)	1.678
N1-C1	1.348(2)	1.368
N2-C1	1.344(2)	1.366
N2-C3	1.456(2)	1.461
N1-C2	1.449(3)	1.460
Bindungswinkel [°]		
N2-C1-N1	114.87(16)	113.98
S1-C1-N1	121.58(15)	122.73
S1-C1-N2	123.55(14)	123.29
H2-N2-C3	118.12(1)	115.49
H2-N2-C1	118.11(1)	117.61
C1-N1-H1	118.06(1)	117.24
C2-N1-H1	118.05(1)	115.68
C1-N1-C2	123.90(16)	123.20
C1-N2-C3	123.78(16)	124.21
C6-S2-C8	99.85(11)	99.19
C5-S3-C7	102.05(9)	101.31
Torsionswinkel [°]		
H2-N2-C1-S1	179.95	166.92
H1-N1-C1-S1	175.24	163.11
C1-N2-C3-C5	84.33	79.93
C1-N1-C2-C4	159.01	168.53
C2-C4-C6-S2	178.22	179.65
C8-S2-C6-C4	74.95	179.85
C5-S3-C7-C9	71.75	57.20
S3-C7-C9-N3	75.30	100.05

Tabellen zu Kapitel 4.2:

Ausgewählte Strukturparameter zum Vergleich des gebundenen Liganden in **K1** und dem freien Liganden

Bindungslängen [Å]		
	K1	L1
C1-N1	1.333(3)	1.353(1)
C1-N2	1.347(3)	1.358(1)
C1-S1	1.711(3)	1.685(1)
Br-H1#	2.313	---
S1-H1#	---	2.481
Bindungswinkel [°]		
N1-C1-N2	115.00(2)	115.22(10)
S1-C1-N1	122.10(18)	118.28(2)
S1-C1-N2	122.85(18)	126.50(9)
S1-H1#-N1#	---	143.88(1)
Br-H1#-N1#	165.31(1)	---
Torsionswinkel [°]		
C3-C5-S2-C7	98.26	104.74
C1-N1-C2-C4	98.23	64.95
C1-N2-C3-C5	138.00	5.08
H2-N2-C1-N1	5.49	12.73
H1-N1-C1-N2	171.88	177.16

Anhang

Ausgewählte Strukturparameter zum Vergleich des gebundenen in **K2** und dem freien Liganden

Bindungslängen [Å]		
	K2	L10
C1-N1	1.330(1)	1.336
C1-N2	1.350(1)	1.371
C1-S1	1.708(1)	1.682
Br-H1#	2.549(1)	---
S1-H1#	---	2.54(1)
Bindungswinkel [°]		
N1-C1-N2	118.15(1)	116.78
S1-C1-N1	120.98(1)	124.58
S1-C1-N2	120.87(1)	118.63
S1-H1#-N1#	---	168.00 (3)
Br-H1#-N1#	165.34	---
Torsionswinkel [°]		
C1-N1-C2-C4	102.55	125.26
C1-N2-C3-N3	2.09	1.45
H1/2-N1/2-C1-N2/1	0.96/170.93	1.61/175.21

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L1:

Strukturkennzeichen	h2291m	
Summenformel	C17 H20 N2 S2	
Molmasse	316.47	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 9.3283(11) Å	α = 74.937(2)°.
	b = 9.8195(12) Å	β = 66.329(2)°.
	c = 9.8608(12) Å	γ = 82.522(2)°.
Volumen	798.48(17) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	0.658 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.164 mm ⁻¹	
F(000)	168	
Kristallgröße	0.50 x 0.38 x 0.32 mm ³	
Theta-Bereich	2.15 bis 27.87°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Zahl der gemessenen Reflexe	7571	
Unabhängige Reflexe	3766 [R(int) = 0.0124]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9493 und 0.9224	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe/ Restraints/ Variable	3766 / 0 / 190	
Goodness-of-fit für F ²	1.019	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0814	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0832	
Restelektronendichte	0.353 und -0.325 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L3:

Strukturkennzeichen	h2553	
Summenformel	C15 H17 N3 S2	
Molmasse	303.44	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 19.574(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 7.8292(19) Å	$\beta = 100.525(7)^\circ$.
	c = 20.210(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	3045.0(13) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.324 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.343 mm ⁻¹	
F(000)	1280	
Kristallgröße	0.20 x 0.08 x 0.04 mm ³	
Theta-Bereich	2.05 bis 27.87°.	
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 10, -26 ≤ l ≤ 26	
Zahl der gemessenen Reflexe	14034	
Unabhängige Reflexe	3633 [R(int) = 0.0651]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9864 und 0.9345	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe/ Restraints/ Variable	3633 / 0 / 181	
Goodness-of-fit für F ²	1.006	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0958	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1073	
Restelektronendichte	0.323 und -0.279 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L4:

Strukturkennzeichen	h2538	
Summenformel	C15 H24 N2 S3	
Molmasse	328.54	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 19.453(5) Å	α = 90°.
	b = 10.019(2) Å	β = 101.916(5)°.
	c = 8.885(2) Å	γ = 90°.
Volumen	1694.4(7) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.288 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.430 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Kristallgröße	0.49 x 0.18 x 0.11 mm ³	
Theta-Bereich	2.14 bis 27.88°.	
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 11	
Zahl der gemessenen Reflexe	15049	
Unabhängige Reflexe	4028 [R(int) = 0.0832]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9542 und 0.8168	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe/ Restraints/ Variable	4028 / 2 / 193	
Goodness-of-fit für F ²	0.881	
R Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0823	
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0850, wR2 = 0.0906	
Restelektronendichte	0.402 und -0.362 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L6:

Strukturkennzeichen	h2555	
Summenformel	C13 H21 N3 S3	
Molmasse	315.51	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Aba2	
Gitterkonstanten	a = 15.8792(18) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 20.732(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 9.5760(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	3152.5(7) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.330 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.461 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Kristallgröße	0.47 x 0.19 x 0.10 mm ³	
Theta-Bereich	1.96 bis 27.87°.	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 27, -12 ≤ l ≤ 12	
Zahl der gemessenen Reflexe	12634	
Unabhängige Reflexe	3755 [R(int) = 0.0390]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9553 und 0.8124	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe/ Restraints/ Variable	3755 / 1 / 173	
Goodness-of-fit für F ²	1.044	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0712	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0738	
Absolute Strukturparameter	-0.04(6)	
Restelektronendichte	0.298 und -0.177 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K1:

Strukturkennzeichen	a2203	
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ Br ₂ Cu ₂ N ₄ S ₄	
Molmasse	919.84	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 5.6039(9) Å	α = 90°.
	b = 17.316(3) Å	β = 93.039(3)°.
	c = 19.110(3) Å	γ = 90°.
Volumen	1851.7(5) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.650 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.562 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Kristallgröße	0.43 x 0.11 x 0.08 mm ³	
Theta-Bereich	1.59 bis 27.48°.	
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -22 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	16681	
Unabhängige Reflexe	4249 [R(int) = 0.0323]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.48°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.7637 und 0.3096	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	4249 / 0 / 208	
Goodness-of-fit für F ²	1.075	
R Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0689	
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0719	
Restelektronendichte	0.847 und -0.277 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K2:

Strukturkennzeichen	h2570	
Summenformel	C24 H22 Br2 Cu2 N6 S2	
Molmasse	745.50	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 5.6576(14) Å	α = 90°.
	b = 9.942(3) Å	β = 90.504(5)°.
	c = 24.156(6) Å	γ = 90°.
Volumen	1358.7(6) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.822 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.686 mm ⁻¹	
F(000)	736	
Kristallgröße	0.21 x 0.20 x 0.04 mm ³	
Theta-Bereich	1.69 bis 27.88°.	
Indexbereich	-7<=h<=7, -13<=k<=13, -28<=l<=31	
Zahl der gemessenen Reflexe	12272	
Unabhängige Reflexe	3235 [R(int) = 0.0709]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.8347 und 0.4395	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	3235 / 0 / 163	
Goodness-of-fit für F ²	0.888	
R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0701	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0787, wR2 = 0.0780	
Restelektronendichte	0.594 und -0.497 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K3:

Strukturkennzeichen	h2211	
Summenformel	C68 H80 Br2 Cu2 N8 S8	
Molmasse	1552.78	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 10.4281(6) Å	α = 79.009(1)°.
	b = 12.0535(7) Å	β = 83.235(1)°.
	c = 14.9612(9) Å	γ = 72.677(1)°.
Volumen	1758.58(18) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.466 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.025 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Kristallgröße	0.40 x 0.26 x 0.20 mm ³	
Theta-Bereich	1.79 bis 27.88°.	
Indexbereich	-13<= <i>h</i> <=13, -15<= <i>k</i> <=15, -19<= <i>l</i> <=18	
Zahl der gemessenen Reflexe	16849	
Unabhängige Reflexe	8355 [R(int) = 0.0177]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.6876 und 0.4981	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	8355 / 0 / 397	
Goodness-of-fit für F ²	1.048	
R Indizes [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0671	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0696	
Restelektronendichte	0.641 und -0.350 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K4:

Strukturkennzeichen	h2558	
Summenformel	C28 H28 Br2 Cu2 N8 S2	
Molmasse	827.60	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Gitterkonstanten	a = 18.994(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 9.767(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 17.302(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	3210(2) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.713 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.978 mm ⁻¹	
F(000)	1648	
Kristallgröße	0.21 x 0.20 x 0.11 mm ³	
Theta-Bereich	2.14 bis 27.87°.	
Indexbereich	-24<=h<=19, -12<=k<=12, -22<=l<=22	
Zahl der gemessenen Reflexe	28093	
Unabhängige Reflexe	3832 [R(int) = 0.0625]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.6687 und 0.4888	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	3832 / 0 / 191	
Goodness-of-fit für F ²	1.016	
R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0792	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0866	
Restelektronendichte	0.697 und -0.438 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K5:

Strukturkennzeichen	h2284
Summenformel	C126 H162 Cu6 N12 O6 S12
Molmasse	2706.64
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 16.9974(10)$ Å $\alpha = 113.830(1)^\circ$. $b = 27.4680(17)$ Å $\beta = 92.602(2)^\circ$. $c = 30.6609(19)$ Å $\gamma = 91.059(2)^\circ$.
Volumen	13070.6(14) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.375 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.207 mm ⁻¹
F(000)	5664
Kristallgröße	0.30 x 0.22 x 0.10 mm ³
Theta-Bereich	0.81 bis 27.88°.
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -33 ≤ k ≤ 36, -40 ≤ l ≤ 40
Zahl der gemessenen Reflexe	125585
Unabhängige Reflexe	62025 [R(int) = 0.1094]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.8888 und 0.7134
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variable	62025 / 0 / 2737
Goodness-of-fit für F ²	0.634
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.0818
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1857, wR2 = 0.1146
Restelektronendichte	1.298 and -0.662 e.Å ⁻³